

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-223206  
 (43)Date of publication of application : 17.08.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065  
 C23G 5/00  
 G03F 7/42  
 H01L 21/027

(21)Application number : 2000-118433

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
 SHIMADA PHYS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.2000

(72)Inventor : KUZUMOTO MASAKI  
 NODA SEIJI  
 OYA IZUMI  
 MIYAMOTO MAKOTO  
 HORIBE HIDEO  
 KATAOKA TATSUO  
 OISHI TETSUSHI

(30)Priority

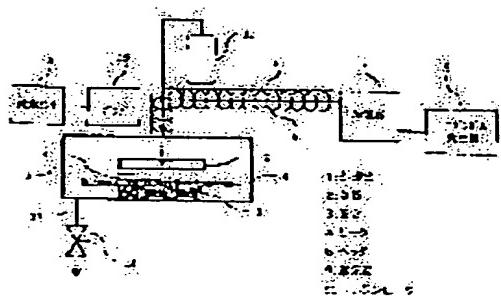
Priority number : 11344833 Priority date : 03.12.1999 Priority country : JP

## (54) SUBSTRATE TREATING METHOD AND DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a substrate treating method and a device where the device can be markedly improved in the treatment speed by controlling the volume ratio of ozone to water vapor of wet ozone-containing gas fed to the substrate.

**SOLUTION:** A substrate treating device treats the surface of a substrate 2 as an object of treatment, supplying wet ozone-containing gas wetted by a treating solution onto the surface of the substrate 2. The treating device is equipped with a substrate heating means 4 which keeps the substrate 2 above a room temperature, a wetting means 7 which wets ozone-containing gas with a treatment solution, a feed means 5 which feeds ozone-containing gas to the surface of the substrate 2, a gas pipe 8 which connects the wetting means 7 and the feed means 5 together, and a heating means 8 which heats up the wetting means, the feed means, and the gas pipe to the same temperature with the substrate or above.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	05.12.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	24.11.2004

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3671389

[Date of registration] 28.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-26185

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 24.12.2004

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] It is the substrate art characterized by being the substrate art equipped with down stream processing by the humid ozone content gas which supplies the humid ozone content gas which carried out humidity with processing liquid to the processed material on the front face of a substrate, and processes a processed material, and said humid ozone content gas containing the steam of more processing liquid than the amount of saturated steam in said substrate temperature.

[Claim 2] The substrate art which is a substrate art equipped with down stream processing by the humid ozone content gas which supplies the humid ozone content gas which carried out humidity with processing liquid to the processed material on the front face of a substrate, and processes a processed material, and is characterized by to control the temperature of said humid ozone content gas in down stream processing by this humid ozone content gas to become said substrate and equivalent extent, or more than it while holding said substrate to temperature higher than a room temperature.

[Claim 3] the temperature of said humid ozone content gas — substrate temperature — the degree of 5 degrees C – 15 degree C — the substrate art according to claim 1 or 2 characterized by being controlled to become high.

[Claim 4] The substrate art according to claim 1 or 2 characterized by having the washing process washed by the penetrant remover containing at least one of the organic solvents which contain pure water, aqueous acids, an alkaline water solution and a ketone, or alcohol for said substrate after down stream processing by said humid ozone content gas.

[Claim 5] Said penetrant remover is a substrate art according to claim 4 characterized by temperature being higher than a room temperature.

[Claim 6] The substrate art according to claim 4 characterized by repeating down stream processing by said humid ozone content gas, and said washing process two or more times.

[Claim 7] The substrate art according to claim 1 or 2 characterized by having the head end process to which wavelength irradiates ultraviolet radiation 300nm or more at the processed material on said front face of a substrate before down stream processing by said humid ozone content gas.

[Claim 8] The substrate art according to claim 1 or 2 characterized by wavelength irradiating the ultraviolet radiation near 250nm at said humid ozone content gas in down stream processing by said humid ozone content gas.

[Claim 9] The substrate art according to claim 1 characterized by reducing the amount of steams supplied to the processing side of said substrate from said humid ozone content gas along with progress of the processing time in down stream processing by said humid ozone content gas.

[Claim 10] The substrate art according to claim 1 characterized by reducing the amount of steams supplied to the processing side of said substrate from said humid ozone content gas by raising the temperature of said substrate along with progress of the processing time in down stream processing by said humid ozone content gas.

[Claim 11] The substrate art according to claim 1 characterized by reducing the amount of steams supplied to the processing side of said substrate from said humid ozone content gas in down stream processing by said humid ozone content gas by lowering the temperature of said humid ozone content gas along with progress of the processing time.

[Claim 12] Down stream processing by said humid ozone content gas is a substrate art according to claim

9, 10, or 11 characterized by setting up small the temperature gradient of said humid ozone content gas and said substrate, so that it became a latter processing tub while being carried out by two or more processing tubs.

[Claim 13] A substrate heating means to hold a substrate to temperature higher than a room temperature, and a humid means to carry out humidity of the ozone content gas with processing liquid, and to obtain humid ozone content gas, A supply means to supply humid ozone content gas to the processed material on said front face of a substrate, The substrate processor characterized by having a heating means of humid ozone content gas to heat the airpipe which connects said humid means and said supply means, and said humid means, said supply means and said airpipe so that it may become the temperature of said substrate, equivalent extent, or more than it, respectively.

[Claim 14] Said supply means is the substrate processor according to claim 13 characterized by to be constituted so that it may move in the direction in which the seriate hole with which two or more holes were located in a line with the single tier is double-\*\*\*\*\*\*(ed) crosswise [ of the processed material on said front face of a substrate ], it consists of a gas distributor constituted so that the hole of these two or more trains might not lap with the hole of the train which adjoins towards intersecting perpendicularly with this train, and either [ at least ] this gas distributor or said train and said substrate crosses at right angles.

[Claim 15] The substrate processor according to claim 14 characterized by spacing between the trains which said gas distributor adjoins being 5mm or more.

[Claim 16] The substrate processor characterized by being the substrate processor which supplies ozone content gas and processing liquid from the processing agent supply plate which countered with this processed material and has been arranged to the processed material on said front face of a substrate, and being while the distance of said processed material front face and said processing agent supply plate is 0.1mm – 1.0mm.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the substrate art and equipment of removing processed materials, such as photoresist film, and an adhering organic compound which is not desirable or an inorganic compound, for example in micro-processing processes including production processes, such as a semi-conductor represented by IC, LSI, etc., and LCD, a printed circuit board.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** In micro-processing processes including the production process of the semiconductor device represented by IC, LSI, etc. Apply a photosensitive organic high molecular compound to semi-conductor substrates, glass substrates, etc., such as silicon, and a photoresist is developed after exposing by ultraviolet rays etc. through the photo mask in which patterns, such as a predetermined circuit, were formed. Membranes are formed by CVD, sputtering, etc. on the substrate with which the pattern of a photoresist is formed on a substrate and a photoresist is not formed, or etching, RIE (reactive ion etching), and the diffusion and the ion implantation by heating of the element of an impurity by drugs are performed. And although the film of the photoresist on the substrate which a series of processings ended is removed by chemical processing, in production processes, such as LSI, actuation of removing the photoresist film performed after applying such a photoresist generally and performing various kinds of processings does not remain at once, but is performed several times.

**[0003]** Although various kinds of approaches are adopted, since it has a bad influence on a subsequent process as removal of the photoresist film is imperfect, removal of the photoresist film needs to remove the photoresist film completely. The degree of integration of a semiconductor device increases especially like recently, if the line breadth of the circuit of the semiconductor device formed becomes thin, since the effect of the residue of the photoresist film poses a big problem compared with the case where a degree of integration is low, removing completely is called for and it is performed by the dry process which usually uses a wet method or oxygen plasma by the drug solution etc.

**[0004]** By the removal approach by wet [ of the photoresist film ], in order to usually use the sulfuric acid and to heighten the oxidation capacity of a sulfuric acid, mixing a hydrogen peroxide is performed. By the LCD production process, 106 liquid (dimethyl sulfoxide 30% and monoethanolamine 70%) of dedication etc. is used similarly. Moreover, drug solutions, such as permanganic acid, are used for removal of the smear of a printed circuit board. When performing removal of the photoresist film or the affix which is not desirable using these drug solutions, in order to remove the drug solution which has adhered after removing and to remove the affix of residue or others further, washing with ultrapure water etc. is performed widely.

**[0005]** However, it is expensive, it is necessary to use the large drug solution of an environmental load in large quantities, and development of a substitute art serves as pressing need by these approaches. Then, the method of removing the affix which is not desirable as for the organic substance etc., using ozone gas as an environment-friendly substrate art is proposed. There is a substrate art currently indicated by JP,5-152270,A as a very promising approach a removal rate is sharply improvable, in it. This approach accelerates a removal rate using humid ozone gas. The configuration of equipment is shown in drawing 27 . In this drawing, the substrate 2 is installed in the substrate installation base 3 prepared in the processing room 1, and the exhaust pipe 13 which discharges the gas in the processing room 1 is formed in the processing room 1, and ozonolysis equipment 40 is connected with the exhaust pipe 13. In advance of

processing by ozone content gas, the inside of the processing room 1 is sealed and suction removal of the gas in the processing room 1 is carried out from an exhaust pipe 13. The substrate installation base 3 of the processing room 1 is attached in the revolving shaft, a substrate 2 is rotated in the case of processing with an ozone content gas, and it has the structure where processing is carried out to homogeneity.

[0006] Oxygen is supplied to the ozone gas generator 6 from the oxygen tank 43, and in the vapor-liquid contactor 7, the ozone content gas which occurred with the ozone gas generator 6 contacts ultrapure water, becomes humid, and acts on the processed material of a substrate 2 from the hole 24 which it was supplied into the processing room 1 from the ozone content gas supply pipe 8, and was prepared in the gas distributor 5. The gas distributor 5 is formed from the quartz, the fluororesin, etc., and it is formed from the porous sintered compact which can pass a perforated plate or a gas so that an ozone content gas can be supplied to the front face of a substrate 2 at homogeneity.

[0007] The ozone in the gas discharged is decomposed and discharged by ozonolysis equipment 40 out of the processing room 1. The ultrapure water supply nozzle 25 for washing a substrate 2 is formed in the processing room 1, and ultrapure water washes the 2nd page of the substrate which processing ended. Gases, such as nitrogen, permute the interior of the processing room 1 after termination of processing, and a substrate 2 is taken out from the processing room 1, and it dries. Since humid ozone with very big reactivity is supplied to the interior of the processing room 1, the inside of the processing room 1 and the front face of the equipments of the processing room 1 interior consist of a quartz or a fluororesin.

[0008] [Problem(s) to be Solved by the Invention] According to this official report, the removal rate of the photoresist film is sharply improved by using humid ozone, and the substrate art currently indicated by JP,5-152270,A is indicated that the removal rate for about 0.2-micrometer/is obtained also at a room temperature. However, in order to be above by 1-micrometer/and to put the substrate art by above-mentioned humid ozone content gas in practical use, improvements of the further removal rate are indispensable conditions, and the removal rate at the time of using the conventional sulfuric acid, the mixed liquor of hydrogen peroxide solution, and 106 liquid of dedication to this does not have the example now put in practical use.

[0009] Generally, in a chemical reaction, a reaction rate becomes quick with a temperature rise. Therefore, the measure which is going to obtain a practical removal rate can be considered by raising substrate temperature. However, by the above-mentioned conventional approach of supplying humid ozone content gas, even if it heated the substrate, a removal rate was not accelerable, as clearly written also in the paragraph 0017 of JP,5-152270,A.

[0010] This invention is made in order to solve the trouble of the above conventional things, and it aims at offering the substrate art and equipment which can aim at fast improvement in processing speed by controlling the ratio of the amount of ozone of humid ozone content gas and the amount of steams which were supplied to the substrate.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The substrate art concerning the 1st approach of this invention is a substrate art equipped with down stream processing by the humid ozone content gas which supplies the humid ozone content gas which carried out humidity with processing liquid to the processed material on the front face of a substrate, and processes a processed material, and said humid ozone content gas contains the steam of more processing liquid than the amount of saturated steam in said substrate temperature.

[0012] Moreover, the substrate art concerning the 2nd approach of this invention In down stream processing are the substrate art equipped with down stream processing by the humid ozone content gas which supplies the humid ozone content gas which carried out humidity with processing liquid to the processed material on the front face of a substrate, and processes a processed material, and according to this humid ozone content gas While holding said substrate to temperature higher than a room temperature, the temperature of said humid ozone content gas is controlled to become said substrate and equivalent extent, or more than it.

[0013] moreover, the substrate art concerning the 3rd approach of this invention -- the 1st or 2nd approach -- setting -- the temperature of said humid ozone content gas -- substrate temperature -- the degree of 5 degrees C - 15 degree C -- it is controlled to become high.

[0014] Moreover, the substrate art concerning the 4th approach of this invention is equipped with the

washing process washed by the penetrant remover containing at least one of the organic solvents which contain pure water, aqueous acids, an alkaline water solution and a ketone, or alcohol for said substrate after down stream processing by said humid ozone content gas in the 1st or 2nd approach.

[0015] Moreover, in the 4th approach, said penetrant remover has [ the substrate art concerning the 5th approach of this invention ] temperature higher than a room temperature.

[0016] Moreover, the substrate art concerning the 6th approach of this invention repeats down stream processing by said humid ozone content gas, and said washing process two or more times in the 4th approach.

[0017] Moreover, the substrate art concerning the 7th approach of this invention is equipped with the head end process to which wavelength irradiates ultraviolet radiation 300nm or more at the processed material on said front face of a substrate before down stream processing by said humid ozone content gas in the 1st or 2nd approach.

[0018] Moreover, in down stream processing according [ the substrate art concerning the 8th approach of this invention / on the 1st or 2nd approach and ] to said humid ozone content gas, wavelength irradiates the ultraviolet radiation near 250nm at said humid ozone content gas.

[0019] Moreover, the substrate art concerning the 9th approach of this invention reduces the amount of steams supplied to the processing side of said substrate from said humid ozone content gas along with progress of the processing time in down stream processing by said humid ozone content gas in the 1st approach.

[0020] Moreover, the substrate art concerning the 10th approach of this invention reduces the amount of steams supplied to the processing side of said substrate from said humid ozone content gas by raising the temperature of said substrate along with progress of the processing time in down stream processing by said humid ozone content gas in the 1st approach.

[0021] Moreover, the substrate art concerning the 11th approach of this invention reduces the amount of steams supplied to the processing side of said substrate from said humid ozone content gas in down stream processing by said humid ozone content gas in the 1st approach by lowering the temperature of said humid ozone content gas along with progress of the processing time.

[0022] Moreover, the temperature gradient of said humid ozone content gas and said substrate is small set up, so that the substrate art concerning the 12th approach of this invention becomes a latter processing tub while down stream processing by said humid ozone content gas is performed by two or more processing tubs in the approach of of the 9th, and 10 or 11.

[0023] Moreover, the substrate processor concerning the 1st configuration of this invention A substrate heating means to hold a substrate to temperature higher than a room temperature, and a humid means to carry out humidity of the ozone content gas with processing liquid, and to obtain humid ozone content gas, A supply means to supply humid ozone content gas to the processed material on said front face of a substrate, It has a heating means of humid ozone content gas to heat the airpipe which connects said humid means and said supply means, and said humid means, said supply means and said airpipe so that it may become the temperature of said substrate, equivalent extent, or more than it, respectively.

[0024] Moreover, the substrate processor concerning the 2nd configuration of this invention In the 1st configuration, said supply means double\*\*\*\*\* the seriate hole with which two or more holes were located in a line crosswise [ of the processed material on said front face of a substrate ] at the single tier. It consists of a gas distributor constituted so that the hole of these two or more trains might not lap with the hole of the train which adjoins towards intersecting perpendicularly with this train, and it is constituted so that it may move in the direction in which either [ at least ] this gas distributor or said train and said substrate crosses at right angles.

[0025] Moreover, in the 2nd configuration, spacing between the trains which said gas distributor adjoins of the substrate processor concerning the 3rd configuration of this invention is 5mm or more.

[0026] Moreover, the substrate processor concerning the 4th configuration of this invention is a substrate processor which supplies ozone content gas and processing liquid from the processing agent supply plate which countered with this processed material and has been arranged to the processed material on said front face of a substrate, and while the distance of said processed material front face and said processing agent supply plate is 0.1mm – 1.0mm, it is.

[0027]

[Embodiment of the Invention] Gestalt 1. drawing 1 of operation is the block diagram showing typically the

configuration of the substrate processor by the gestalt 1 of operation of this invention. The substrate 2 held in the processing room 1 is placed on the monotonous heater 4 attached to a pedestal 3. The header 5 for controlling the flow of gas on a substrate 2 and supplying humid ozone content gas to the processing side of a substrate 2 at homogeneity is installed, although not illustrated to a header 5, warm water is circulated or heating devices, such as a heater, are established. Moreover, the positive crankcase ventilation valve 14 for adjusting the exhaust pipe 13 for exhausting the pump 10 for the demineralised water tank 9 for washing, after ozonizing the airpipe 8 for sending the humidifier 7 for humidifying the ozone gas generator 6 for generating ozone content gas and ozone content gas and the humidified ozone content gas, the ribbon heater 81 for airpipe heating, and a substrate 2, and returning water, and ozone content gas, and displacement is formed. The thing of a configuration of that a humidifier 7 carries out bubbling of the ozone content gas for example, into the processing liquid 26 accumulated in the bubbling bottle 20 as shown by drawing 7 (a) is used, and it has the device in which processing liquid 26 is heated. In addition, a high ingredient, for example, the quartz glass, a fluororesin, etc. of ozone resistance are used for the part directly put to the ozone content gas of each part material. In addition, ozonolysis equipment is combined with the exhaust pipe 13 although not illustrated.

[0028] A substrate art heats a substrate 2 to predetermined temperature first using the monotonous heater 4. Moreover, the processing liquid 26 of a humidifier 7, an airpipe 8, and a header 5 are also heated beforehand, and the temperature beyond the set point of substrate temperature is made to stabilize them. When the temperature of a substrate 2 is stabilized, the humid ozone content gas in which passed the inside of a humidifier 7 for ozone content gas, and humidity was made to mix is supplied to the processed material (it sometimes only abbreviates [ the processing side of a substrate, or ] to a substrate hereafter) of the front face of a substrate 2. When passing through the inside of a humidifier 7, he is trying for ozone content gas to include the steam of the amount of saturated steam in the temperature by adjusting the contact time of ozone content gas and processing liquid here, although explained in full detail also behind. And after a processed material is disassembled by processing of predetermined time, supply of humid ozone content gas is suspended, the rinse of the front face of a substrate 2 is carried out using a pump 10 and a demineralised water tank 9, and a decomposition product etc. is removed. Subsequently, from a nitrogen gas cylinder 11, nitrogen gas is supplied and a substrate 2 is dried.

[0029] Next, the gestalt 1 of this operation based on a concrete example is further explained to a detail. example 1. — an example 1 is explained first. Thickness formed the photoresist film which is about 1550nm as a processed material by applying a positive type photoresist (TOKYO OHKA KOGYO [ CO., LTD. ] make: TFR-B) to the substrate 2 (finishing [ 400nm membrane formation of Cr film on a glass substrate ]) which defecated the front face by the spin coater, and performing postbake at 120 degrees C for 3 minutes. The photoresist film of the substrate 2 of 10cmx10cm magnitude was turned upward, was installed on the monotonous heater 4 in the processing room 1, and was made to heat to 68 degrees C in drawing 1. After also heating the airpipe 8 and the header 5 at 80 degrees C and each temperature's being stabilized, the humid ozone content gas (ozone level: 200g/Nm<sup>3</sup>) which was made to pass through the inside of the pure water heated at 80 degrees C, and was humidified with the humidifier 7 was supplied by 1.25l. amount of supply for /. The humidity in humid ozone content gas was adjusted so that it might become the amount of saturated steam in 80 degrees C.

[0030] And 80-degree C pure water was supplied to the substrate 2 by 300ml flow rate for /after the substrate processing (it may be hereafter called ozonization) by the humid ozone content gas for 1 minute, and the decomposed photoresist was removed. The temperature of a substrate 2 was changed on the same conditions with 62 degrees C, 72 degrees C, 78 degrees C, and 82 degrees C, and the removal rate of the photoresist film was verified. The result of this example 1 is shown in drawing 2. When the temperature of humid ozone content gas was 80 degrees C so that drawing 2 may show, compared with the approach which the earliest removal rate for 1.25-micrometer/was obtained in the substrate temperature of 68 degrees C lower 12 degrees C than the temperature of humid ozone content gas, and was indicated by conventional JP,5-152270,A having been a part for about 0.2-micrometer/, it was a several times higher removal rate. Moreover, in the range whose substrate temperature is 62 degrees C – 82 degrees C, the removal rate far higher than the conventional approach was obtained. It was proved by controlling the temperature of the humid ozone content gas to supply, the processing side, i.e., the photoresist film, of a substrate 2, by this example to become a substrate 2, equivalent extent, or more than it, while holding a substrate 2 to temperature higher than a room temperature that the removal rate of the photoresist film is

raised. When the amount of steams in humid ozone content gas contained more steams than the amount of saturated steam in substrate temperature especially in the substrate temperature of 68 degrees C lower 12 degrees C than the temperature of humid ozone content gas since the earliest removal rate for 1.25-micrometer/was obtained so that clearly from drawing 2, it was proved that the removal rate of the photoresist film can be raised.

[0031] Example 2., next an example 2 are explained. This example 2 makes temperature of humid ozone content gas 95 degrees C in the previous example 1. The relation between substrate temperature and a removal rate was considered as well as [example / 2 / this] the example 1. The result of this example 2 is shown in Table 1. As shown in this table 1, in the substrate temperature of 86 degrees C lower 9 degrees C than the temperature of humid ozone content gas, the earliest removal rate for 1.36-micrometer/was obtained.

[0032]

[Table 1]

基板温度 (°C)	除去速度 ( $\mu\text{m}/\text{分}$ )
6 6	0. 5 9
7 6	0. 6 1
8 6	1. 3 6
9 1	1. 1 2

[0033] The result of the above-mentioned example 1 and this example 2 gave very important discovery with implementation of improvement in the speed of a removal rate. That is, the substrate temperature which I hear that the optimal substrate temperature for removal processing exists, exists to the temperature of humid ozone content gas, and gives the earliest removal rate was temperature lower about 10 degrees C than humid ozone content gas. Although, as for the removal rate, the one in thermal reaction theory where substrate temperature is higher became high, in the case of the example 1 and the example 2, the optimal temperature gradient existed. This phenomenon is explained in detail below.

[0034] The removal process of the photoresist film of having used the temperature gradient of a substrate 2 and humid ozone content gas here is explained to a detail. Since it is necessary to oxidize the component of a photoresist even in gas very small molecules, such as a carbon dioxide and a steam, when only ozone gas is supplied to a substrate 2, a removal rate is very slow. On the other hand, the approach of making carry out depolymerize to extent by the ozone molecule, and flushing bywater was learned as best approach until now. For example, they are the ozone water treatment approach of having dissolved the ozone molecule compulsorily into water, the approach of making ozone gas and water act by turns to the processing side of a substrate to rotate, and controlling the water screen thickness on a substrate by rotation, etc. However, the improvement in a removal rate was not found at the forge fire expected also by these approaches. Then, this invention persons showed clearly that both an ozone molecule and a water molecule are need in the reaction mechanism of ozone and a photoresist at oxidation of a photoresist. It turned out that it is very important to supply a photoresist by the system which is not that to which one of ozone and water existed in the overlarge, and was mixed by homogeneity. Although that mechanism was not indicated by JP,5-152270,A, the photoresist removal approach using the humid ozone indicated by this official report was an effective approach which made sense extremely as an approach of giving the suitable moisture content for a reaction.

[0035] Moreover, generally, although the reaction rate became quick with the temperature rise, JP,5-152270,A specifies that the removal rate of a photoresist is not improved even if it makes substrate temperature high by the humid ozone supply approach indicated by this official report, and, as for the chemical reaction, this invention persons also checked the same phenomenon. this invention persons showed clearly that this is what is depended on the following causes for the first time. That is, by the approach currently indicated by JP,5-152270,A, in order to cause a reaction at a high speed under (1) elevated temperature, it discovered originating in the ability of humidity sufficient by the ozone gas into which the water of (2) ordinary temperature was dived for a hot substrate not being given [that a lot of moisture than the time of ordinary temperature is required and]. Moreover, the new moisture supply approach of having used the dew condensation phenomenon of water was found out by this discovery. If substrate temperature is set as temperature lower than hot humid ozone content gas, the moisture in humid ozone content gas will adhere on a substrate according to a dew condensation phenomenon.

However, it explains using drawing 3 that it is necessary to carry out conditioning of the temperature gradient appropriately. In addition, as for an ozone molecule and 16, in drawing 3, 15 is [ a water molecule and 17 ] photoresist molecules.

[0036] (1) When the temperature of humid ozone content gas is too high compared with the temperature of a substrate, in drawing 2, the temperature of a substrate 2 is lower than 62 degrees C, and specifically lower than the temperature of humid ozone content gas, and in a certain case, 18 degrees C or more of temperature gradients of humid ozone content gas and a substrate correspond. In this case, since the amount of dew condensation to the photoresist molecule 17 top of a water molecule 16 increases too much as shown in drawing 3 (a), the whole film surface of a photoresist 17 is covered by the water screen, the attainment to the photoresist molecule 17 of an ozone molecule 15 is checked by this water screen, and oxidation of the photoresist molecule 17 stops being able to go on easily.

(2) When the temperature of humid ozone content gas is too low compared with the temperature of a substrate, when the temperature of a substrate 2 is higher than the temperature of humid ozone content gas, specifically in drawing 2, it corresponds more highly than 82 degrees C. In this case, as shown in drawing 3 (b), a water molecule 16 cannot dew all over the film of a photoresist 17. Therefore, only an ozone molecule 15 will be supplied to a substrate 2, and will become just like desiccation ozonization. Therefore, oxidation of the photoresist molecule 17 hardly advances.

(3) When the temperature gradient of humid ozone content gas and a substrate is suitable, in drawing 2, the temperature of a substrate 2 is lower than the temperature of humid ozone content gas in 65 degrees C – 75 degrees C, and, specifically, equivalent to the range case whose temperature gradient of humid ozone content gas and a substrate is 5 degrees C – 15 degrees C. In this case, since the amount of dew condensation to the front face of the substrate 2 of a water molecule 16 becomes the optimal as shown in drawing 3 (c), and an ozone molecule 15 can also act all over the film of a photoresist 17, oxidation of the photoresist molecule 17 takes place mostly. And photoresist removal at a high speed is attained by washing this oxidized photoresist molecule 19 with a lot of water. In drawing 2, according to in addition, its reaction temperature being high compared with a room temperature, although the condition the range whose substrate temperature is 62 degrees C – 65 degrees C has a little too many moisture contents, and the range whose substrate temperature is 75 degrees C – 82 degrees C are in the condition which has a little too few moisture contents In these range, it was thought that the reaction rate improved, it was improving farther than the case where a removal rate is JP,5-152270,A, and sufficient removal rate was obtained. Like the above, this invention finds out the water supply approach in a completely different concept from an old ozone art called amount-of-supply control of the water using the difference of substrate temperature and humid ozone content gas temperature by clarifying oxidation reaction of the photoresist 17 by coexistence of an ozone molecule 15 and a water molecule 16.

[0037] Since there is a very important point when instrumentating the above-mentioned concept, it writes here clearly. In drawing 1, if the header 5 for injecting humid ozone content gas to the airpipe 8 which carries out a supplied air, or a substrate 2 is lower than the temperature of a substrate 2 even if a humidifier 7 generates the humid ozone content gas of temperature higher than the temperature of a substrate 2, sufficient effectiveness cannot be demonstrated. That is, when the temperature of an airpipe 8 is low, it cannot dew within an airpipe 8 and sufficient moisture cannot be supplied to a substrate 2, either. Moreover, when the temperature of a header 5 is low, the waterdrop which the dew condensation phenomenon happened and it not only cannot supply sufficient moisture to the processing side of a substrate 2, but dewed in header 5 part may fall on a substrate 2. When the moisture beyond the need adheres to a partial target in the form of waterdrop on a substrate 2, the water screen is resisting, and ozone gas is not fully supplied to the processing side of a substrate 2, but the photoresist of the part may remain as residue. Therefore, it is important comparable as a substrate 2 or to hold at the temperature beyond it until it injects to a substrate 2, after carrying out humidity of the ozone content gas. That is, the temperature of humid ozone content gas, an airpipe 8, and a header 5 is controlled almost uniformly, and it is effective comparable as the temperature of a substrate 2 or the temperature beyond it, and to keep it for it to be desirable and higher [ 5 degrees C – 15 degrees C ] as several degrees C – about about ten degrees C and a concrete example than a substrate 2.

[0038] Gestalt 2. drawing 4 of operation is the explanatory view showing typically the configuration of the important section of the substrate processor by the gestalt 2 of operation of this invention. With the gestalt 2 of this operation, the infrared heater 12 was installed above the quartz-glass header 5 in the

processing room 1, and it considered as the configuration which heats a substrate 2 using the infrared heater 12. About other configurations, it is supposed that it is the same as that of drawing 1.

[0039] example 3. -- here explains the gestalt of this operation concretely according to an example. First, the positive type photoresist (TOKYO OHKA KOGYO [ CO., LTD. ] make: TFR-B) was applied to the substrate 2 (finishing [ 400nm membrane formation of Cr film ] on a glass substrate) which defecated the front face by the spin coater, and thickness formed the photoresist film which is about 1550nm as a processed material by performing postbake at 120 degrees C for 3 minutes. Next, the photoresist film of the substrate 2 of 10cmx10cm magnitude was turned upward, it installed on the pedestal 3 in the processing room 1, and the substrate 2 was made to heat to 68 degrees C at the infrared heater 12 in drawing 4. After also heating an airpipe 8 and a header 5 at 80 degrees C and whenever [ each processing surface temperature ] being stabilized, it is made to pass in the pure water which heated ozone content gas at 80 degrees C, and humidifies, and humid ozone content gas (ozone level: 200g/Nm3) is generated. And this humid ozone content gas was supplied by 1.25l. amount of supply for /. In addition, the humidity in humid ozone content gas was adjusted so that it might become the amount of saturated steam in 80 degrees C. Moreover, 80-degree C pure water was supplied to the substrate 2 by 300ml flow rate for /after the ozonization for 1 minute, and the decomposed photoresist was removed. The temperature of a substrate 2 was changed on the same conditions, and the removal rate of the photoresist film was verified. The processing result of this example 3 was the same as that of drawing 2 almost. Moreover, it checked that the same result was obtained as the upper part of a substrate 2, and lower either lines in heating of a substrate 2.

[0040] Gestalt 3. drawing 5 of operation is the explanatory view showing typically the configuration of the important section of the substrate processor by the gestalt 3 of operation of this invention. It consists of gestalten of this operation so that a pedestal 3 may rotate by the motor 32. Moreover, in this drawing, the controller by which in 27 a revolving shaft and 32 control a motor and, as for 33, a spacer and 31 control rotation of a motor 32, and 40 are ozonolysis equipment, and other configurations are the same as that of drawing 1.

[0041] The substrate art in the gestalt of this operation passes ozone content gas in a humidifier 7, makes humidity mix, and carries out predetermined time supply of the humid ozone content gas obtained by this at a substrate 2. Moreover, let supply time amount of humid ozone content gas be time amount shorter than the time amount into which all processed materials are disassembled. And after some processed materials are disassembled by processing of predetermined time, supply of humid ozone content gas is suspended, the front face of a substrate 2 is washed using a pump 10 and a demineralised water tank 9, and a decomposition product etc. is removed. Above-mentioned down stream processing by humid ozone content gas and an above-mentioned washing process are repeated two or more times. Subsequently, from a nitrogen gas cylinder 11, nitrogen gas is supplied and a substrate 2 is dried.

[0042] thus, down stream processing by humid ozone content gas -- multiple times -- dividing -- down stream processing -- \*\* -- the case where down stream processing is once performed by repeating a washing process two or more times for a long time -- comparing -- processing speed -- large -- it can carry out -- the whole processing side surface of a substrate -- crossing -- homogeneity -- and it becomes possible to process at a high speed. In addition, as the gestalten 1 and 2 of operation explained, while the above-mentioned substrate processing holds a substrate 2 to temperature higher than a room temperature, it cannot be overemphasized [ . ] by controlling the temperature of the humid ozone content gas supplied to the processing side of a substrate 2 to become a substrate 2, equivalent extent, or more than it, and performing it that processing speed can be raised further. Moreover, it cannot be overemphasized that the gestalt of this operation can be applied also to the substrate processor of the type which is not made to rotate the substrate 2 as shown in drawing 1 or drawing 4, and the same effectiveness is acquired.

[0043] Next, the example for verifying the effectiveness by the gestalt 3 of this operation is explained. example 4. -- about 1550nm photoresist film was formed by applying a positive type photoresist (TOKYO OHKA KOGYO [ CO., LTD. ] make: TFR-B) to the substrate (finishing [ 400nm membrane formation of Cr film ] on a glass substrate) which defecated the front face by the spin coater first, and performing postbake at 120 degrees C for 3 minutes. Next, the substrate 2 in which the photoresist film was formed was fixed to the pedestal 3 like drawing 5, and it rotated by rotational frequency 250rpm. The ozone content gas set as a part for concentration 3 and flow rate [ of 3l. ]/of about 170g/Nm made about 2.7% of

humidity contain with a humidifier 7. He is trying for the humidifier 7 in this example to accompany humidity by putting in water in a bottle and making it pass through ozone content gas once in pure water. Moreover, spacing of a substrate 2 and a header 5 was set to 2.3mm with the spacer 27. And from the header 5, this humid ozone content gas was supplied for 15 seconds to the substrate 2, and was ozonized to it, and it washed with the pump 10 after that by supplying pure water for 10 seconds in a second in four cc /. The supply time amount of humid ozone content gas was changed with 30 seconds, 1 minute, 3 minutes, and 5 minutes on the same conditions, and the thickness of the photoresist film in the rinsing order to each ozone processing time was measured. The result of this example 4 is shown in Table 2. In addition, although all of these processings were performed at the room temperature, without heating a substrate 2 and humid ozone content gas, when a substrate 2, an airpipe 8, and a header 5 are heated, a still better result is obtained.

[0044]

[Table 2]

	オゾン 処理時間	水洗前膜厚 (nm)	水洗後膜厚 (nm)	平均除去速度 (nm/分)
実施例 4-1	15秒	1550	1460	360
実施例 4-2	30秒	1560	1340	420
実施例 4-3	1分	1520	1140	410
実施例 4-4	3分	1500	680	290
実施例 4-5	5分	1480	260	258

[0045] As shown in Table 2, although the big change to photoresist thickness was not seen before rinsing in which the processing time, it discolored and the front face was sticky. The degree is so remarkable that the processing time is long, and it turned out that it is decomposed by humid ozone. Moreover, after these rinsings, reduction of photoresist thickness was seen depending on the processing time. Therefore, it was proved by this example by decomposing a photoresist by humid ozonation and removing a decomposition product by subsequent rinsing that a photoresist is removable. Moreover, as for processing speed, the inclination for the processing time to become late as it becomes long was seen so that the term of the average removal rate of Table 2 might be seen and might be known. The photoresist which reacted in the upper part blocks invasion of ozone gas, and this is reflecting that humid ozone gas has stopped being able to act on the photoresist lower part easily, so that the reaction is advancing from the photoresist upper part and the processing time becomes long.

[0046] A repetition experiment is conducted in order that the example 5. example 5 may raise further the photoresist exfoliation rate obtained in the example 4. First, it fixed to the pedestal 3 like drawing 5, and the substrate in which the photoresist film produced on an example 4 and these conditions was formed was rotated by rotational frequency 250rpm. The ozone content gas set as a part for concentration 3 and flow rate [ of 3l. ]/of about 170g/Nm made about 2.7% of humidity contain with a humidifier 7. Spacing of the processing side of a substrate 2 and the header 5 lower part was set to 2.3mm. In order to verify the repetition effectiveness of ozonation, two kinds of experiments shown by the timing diagram were conducted on drawing 6. drawing 6 (a) is the thing of this example, and drawing 6 (b) is an example of reference. In addition, this example of reference does not repeat ozonation so that a postscript may be carried out, and it is close to the above-mentioned example 4-4. In this example, humid ozone content gas was made as supply for 1 minute from the header 5, and this was repeated 3 times after that by making to supply pure water for 10 seconds in a second in four cc /with a pump 10 into 1 cycle. Moreover, in the example of reference, humid ozone content gas was supplied after supply for 3 minutes from the header 5, and pure water was supplied for 30 seconds in four cc/[ in a second ]. Therefore, in an example 5 and the example of reference, the aggregate supply of humid ozone gas and water will say mutually that it is the same. Next, the photoresist thickness after ozonizing about an example 5 and each example of reference is shown in Table 3. In addition, although all of these processings were performed at the room temperature, without heating a substrate 2 and humid ozone content gas, when a substrate 2, an airpipe 8, and a header 5 are heated, a still better result is obtained.

[0047]

[Table 3]

	オゾン 処理時間	処理後膜厚 (nm)	平均除去速度 (nm/分)
実施例 5	1分×3回	440	370
参考例	3分	660	280

[0048] As shown also in Table 3, the direction of processing by this example which are ozonization and repetitive operation of washing compared with the example of reference, and the exfoliation rate was large. Moreover, since the exfoliation rate of the example 5 of Table 3, and the example 4-2 of Table 2 and the exfoliation rate of 4-3 were equivalent, even when the total time amount of ozonization was 3 minutes in the case of an example 5, the inclination for an exfoliation rate which was seen in the example 4 to be reaching the ceiling was not seen. It was proved that an exfoliation rate can be further improved by repeating the processing and rinsing processing by humid ozone content gas for every fixed time amount, and performing them by this example 5.

[0049] In addition, in this example, although supply time amount of the humid ozone content gas at the time of a repetition was made and rinsing processing was made into 10 seconds in a second in four cc /for 1 minute, also when supply time amount of humid ozone content gas was made into 30 seconds, 45 seconds, and 1.5 minutes, respectively and the cycle of [ in four cc / ] 10 seconds for rinsing processing was repeated 3 times in a second after that, the exfoliation rate was larger than one prolonged processing corresponding to each processing time.

[0050] Moreover, although oxidation reaction of the photoresist by the continuing humid ozone content gas may be checked if the water screen is formed when the pure water introduced by rinsing processing remains on a substrate front face Since spacing of the processing side of a substrate 2 and header 5 in drawing 5 is set up very short with 2.3mm in the case of the gestalt of this operation, Then, the superfluous moisture introduced by rinsing processing is efficiently blown away by the humid ozone content gas introduced, and it can also be mentioned as one of the effectiveness by it that inhibition of the oxidation reaction by the water screen was able to be prevented. In addition, although spacing of the processing side of a substrate 2 and a header 5 is not limited to 2.3mm, it is desirable for there to be also balance with the rotational speed of a substrate 2, the spray velocity of the humid ozone content gas from a header 5, etc., and to set it as 1mm – about 20mm. Moreover, respectively although [ with an example 5 / the time amount of ozonization and rinsing processing / each repetition ] it is the same, you may change for every repetition and the same effectiveness is acquired also in this case.

[0051] Gestalt 4. drawing 7 of operation is the explanatory view showing typically the configuration of the important section of the substrate processor by the gestalt 4 of operation of this invention, and, for 20, as for an ultrasonic radiator controller and 23, an ultrasonic radiator and 22 are [ a hot plate and 26 ] processing liquid in this drawing, for example, a bubbling bottle and 21 are pure water. The configurations of a humidifier differ and drawing 7 (a), (b), and (c) of other configurations are the same as that of the case of the gestalt 1 of operation respectively. . Drawing 7 (a) by making requirements ON \*\*\* pure water 26 carry out bubbling of the ozone content gas into the bubbling bottle 20 The case where the humidifier of a configuration of generating humid ozone content gas is used is shown. Drawing 7 (b) The ultrasonic radiator 21 is installed in the lower part of the glass bubbling bottle 20. A water molecule is driven out in a gaseous phase by adjusting the output of the ultrasonic radiator controller 22. The case where the humidifier of a configuration of generating humid ozone content gas by making ozone content gas contact is used is shown. Drawing 7 (c) The pure water in the bubbling bottle 20 is heated to the temperature of arbitration using a hot plate 23, a water molecule is driven out in a gaseous phase, and by making ozone content gas contact shows the case where the humidifier of a configuration of generating humid ozone content gas is used.

Example 6., next the gestalt 4 of this operation are further explained based on an example 6. An example 6 like the case of said example 4 about the humidification approach by the three above-mentioned kinds of configurations number [ of a substrate 2 ] of rotations: -- 250rpm and ozone level: -- by 3 and ozone content quantity-of-gas-flow:3l./Nm about 170g / Absolute humidity: About 2.7%, it is referred to as spacing:2.3mm of the processing side of a substrate 2, and a header 6, and consider processing by humid ozone content gas, and the conditions for 10 seconds consider rinsing processing in a second in four cc /for 1 minute. The result of this example 6 is shown in Table 4. In addition, although these processings were performed at the room temperature, without heating a substrate 2, an airpipe 8, and a header 5, when

a substrate 2, an airpipe 8, and a header 5 are heated, a still better result is obtained.

[0052]

[Table 4]

	加湿方法	処理前膜厚 (nm)	水洗後膜厚 (nm)	平均除去速度 (nm/分)
実施例 6-1	(a)ハーフリング	1550	1080	470
実施例 6-2	(b)超音波	1550	1100	450
実施例 6-3	(a)ネットフレット	1560	1090	470

[0053] As shown in Table 4, the difference was not seen by the average removal rate in which humidifier configuration. This is considered for the moisture more than the amount of saturated steam equivalent to the temperature of an airpipe 8 to liquidize according to a dew condensation phenomenon, and to adhere to a tube part while passing along an airpipe 8, even if humidity differs at the time of humidification of ozone content gas. Therefore, also in which humidification approach, the moisture content which reaches a substrate 2 is always the amount of saturated steam in ambient temperature, i.e., the temperature of an airpipe 8 or a header 5, and it was proved that any humidification approach is effective in generation of humid ozone content gas. Moreover, it became clear to depend on the temperature of an airpipe 8 or a header 5 for the moisture content supplied to a substrate 2 greatly. It turns out also in the semantics that it is required to keep the temperature of an airpipe 8 or a header 5 high.

[0054] The example 1 of an example of comparison 1. comparison conducts the same experiment using the desiccation ozone gas which does not let a humidifier 7 pass, in order to clarify effectiveness of humid ozone further. First, about 1550nm photoresist film was formed by applying a positive type photoresist (TOKYO OHKA KOGYO [ CO., LTD. ] make: TFR-B) to the glass substrate (finishing [ front face / 400nm membrane formation of Cr film ]) which defecated the front face by the spin coater, and performing postbake at 120 degrees C for 3 minutes.

[0055] Next, the substrate 2 in which the photoresist film was formed was fixed to the pedestal 3 like drawing 5, and it rotated by rotational frequency 250rpm. Spacing of a substrate 2 and a header 5 was set to 2.3mm. The ozone content gas (dew-point: -50 degrees C) set as a part for concentration 3 and flow rate [ of 3l. ]/of about 170g/Nm was supplied to the substrate 2 for 1 minute from the header 5, and it washed with the pump 10 after that by supplying pure water for 10 seconds in a second in four cc /. In addition, the above-mentioned processing was performed at the room temperature, without heating substrate 2 grade. Moreover, the supply time amount of ozone content gas was changed with 3 minutes and 5 minutes on the same conditions, and the thickness of the photoresist film in the washing order to each ozone processing time was measured. The result of this example \*\* of a comparison is shown in Table 5.

[0056]

[Table 5]

	オゾン処理時間 (分)	処理前膜厚 (nm)	水洗後膜厚 (nm)	平均除去速度 (nm/分)
比較例 1-1	1分	1550	1540	10
比較例 1-2	3分	1550	1510	13
比較例 1-3	5分	1550	1500	10

[0057] As shown in Table 5, the decrement of photoresist thickness was not dependent on the processing time after rinsing, and hardly decreased. Therefore, for desiccation ozone, it was proved by this example of a comparison that oxidative degradation of a photoresist cannot advance easily.

[0058] In Table 4 and 5, the clear difference was found in the photoresist exfoliation rate by humid ozone content gas and desiccation ozone content gas. Then, the water after rinsing was analyzed about the example 6-1 of Table 4, and the example 1-1 of a comparison of Table 5. In order to measure the total amount of organic substance and to compare TOC (Total Organic Carbon) measurement and an ionicity compound, ion chromatography analysis was performed. The result is shown in Table 6.

[0059]

[Table 6]

	TOC (ppm)	イオンクロマト分析		
		シュウ酸 イオン (ppm)	酒石酸 イオン (ppm)	辛酸 イオン (ppm)
実施例6-1 (湿潤オゾン処理)	62.3	27	20.8	9.2
比較例1-1 (乾燥オゾン処理)	4.2	1.7	1.3	0.4

[0060] As shown in this table 6, the value with the high TOC analysis value of the water after the processing (processing of an example 6-1) by humid ozone content gas is shown, and many photoresist decomposition products are included. The ion chromatography analysis of the direction of the rinsing water after humid ozone content gassing was [ the total amount of detection ] large similarly depending on the amount of exfoliations (removal). Each detected ion was carboxylic acids. This is known as an end product in the reaction of the organic substance and ozone. It turned out that it is the molecule generated by the reaction of humid ozone content gas and a photoresist, and most is the organic acid shown with carboxylic acids although humid ozone and a photoresist molecule reacted and were generated, since the total concentration and TOC concentration of those organic carboxylic acids detected by ion chromatography analysis were almost equal. On the other hand, the organic substance was hardly contained in the rinsing water after desiccation ozonization (processing of the example of reference). This result can be called what shows that existence of a water molecule is indispensable to oxidation reaction of a photoresist. That is, the photoresist exfoliations by ozone were considered to be the dissolution and removal by oxidization of the photoresist by the ozone molecule, and the water of the fragmentation photoresist molecule which carried out oxidization decomposition until now. However, removal processing of the photoresist film by ozone became clear [ going on by the reaction mechanism of the dissolution and removal to ozone, the ozonate of the photoresist by the water molecule, and the water of the fragmentation photoresist molecule hydrolyzed and disassembled ] by the result obtained by this example.

[0061] Although explained focusing on the case of a small substrate until now [ of operation / gestalt 5. ], the method of rotating and processing a substrate with plates with big size, such as a substrate for LCD, is not so practical. Drawing 8 is the explanatory view showing typically the configuration of the substrate processor by the gestalt 5 of operation of this invention, and shows the configuration of a processor effective in processing of large-sized substrates, such as LCD, especially. This substrate processor consists of the preheating section 51 of a substrate 2, the ozonization section (ozonization tub) 52, the rinsing section 53, and a dryer part 54. A substrate 2 is continuously conveyed in the inside of equipment with a roller 55 in an one direction, for example, and the photoresist film on a substrate 2 is removed. In addition, conveyance may be gradually performed, whenever it is not continuous and each processing finishes.

[0062] The preheating section 51 is a part which heats the substrate 2 beforehand, and is constituted like drawing 9 . drawing 9 -- setting -- 61 -- for a filter and 64, as for a hot blast injection header and 66, a fan duct and 65 are [ a blower and 62 / a heater and 63 / a thermometric element and 67 ] controllers. The warm air heated at the heater 62 is injected to a substrate 2 through a fan duct 64 with a blower 61, and is heated. In addition, the filter 63 is installed in the ventilation circuit so that a contaminant etc. may not adhere to a substrate 2. Moreover, hot blast is injected from the hot blast injection header 65 prepared in both the front faces and rear faces of a substrate 2 so that a substrate 2 may not curve according to the difference of the thermal expansion on the rear face of front at the time of heating. When the size of a substrate 2 was 730mmx920mm, the temperature up of the substrate 2 was able to be carried out to predetermined temperature (for example, 80 degrees C) in about 30 seconds by injecting gas, such as air, to a substrate 2 with a part for the heating capacity of 3kW, and 20m<sup>3</sup>/of quantities of gas flow, and the gas temperature of 100 degrees C. If the temperature of a substrate 2 is raised not much quickly, since the crack resulting from the distortion and distortion of a glass plate will occur, as for a heating up time, it is desirable to set it as 20 seconds or more. Moreover, for control of gas temperature, the gas outlet temperature of a heater 62 was measured with the thermometer 66, and it carried out to it by adjusting the electrical potential difference of a heater 62 by the controller 67 so that gas temperature may become fixed. In addition, even if it does not use warm air, preheating is possible also by immersing a substrate 2 into warm water. However, it is necessary to dry the substrate 2 after heating completely in this case. It is

because it becomes impossible to process the part of waterdrop at the time of the humid ozonization by the next step if the substrate 2 has not got dry completely. If it thinks from the magnitude of equipment cost and equipment, the heating by warm air is more advantageous. Of course, lamp heating is effective similarly.

[0063] The straight-line-like nozzle 56 in which die length has long and slender opening of the shape of a slit equivalent to the width of face (namely, lay length which intersects perpendicularly with the migration direction of a substrate) of a substrate 2 is formed in the ozonization section 52, humid ozone content gas is injected from this slit-like nozzle 56 to a substrate 2, and the photoresist on a substrate 2 is removed. Moreover, the gas guide 57 is formed in the ozonization section 52, and the humid ozone content gas injected from the nozzle 56 flows like an arrow head, and is used effective in processing of a substrate 2. The aperture width of a slit had the effective range of 0.1mm – 1mm. However, when aperture width was set up not much small, it became clear that the humid ozone content capacity injected by the variation in aperture width changes regarding the place, and produces variation for the removal engine performance of a photoresist. It is necessary to cross the variation in the aperture width of a slit to the whole region, and to keep it desirable for \*\*10% or less of precision \*\*50% with this equipment. Moreover, since it dews there, and the supply moisture contents to a substrate 2 run short or there is a possibility that the moisture which dewed may fall as waterdrop on a substrate 2 when hot humid ozone content gas reaches the nozzle 56 section, and the temperature of the nozzle 56 section is low, it is necessary to set up the nozzle 56 section more highly than [ the gas temperature of humid ozone, and ] comparable. Moreover, if the heating means which can carry out the temperature up of the ozonization section 52 whole of roller 55 grade to humid ozone gas-temperature extent similarly is arranged, since there is also no problem of dew condensation and a substrate 2 does not get cold, it is effective. Moreover, although not illustrated, the heating means is formed also in the airpipe which connects the humidifier and humidifier which humidify ozone content gas, and a nozzle 56. Moreover, the ingredient of the ozone resistance of quartz glass, a fluoroforesin, etc. is used for the part put to the ozone of the ozonization section 52.

[0064] Although not illustrated in the rinsing section 53, the penetrant remover injection nozzle which injects a penetrant remover from the upper and lower sides to a substrate 2 is prepared, and it is constituted so that the substrate 2 ozonized in the ozonization section 52 can be washed. Moreover, although not illustrated to a dryer part 54, the nitrogen gas injection nozzle which injects nitrogen gas from the upper and lower sides to a substrate 2 is prepared, and it is constituted so that the substrate 2 washed in the washing section 53 can be dried.

[0065] The gestalt 6 of operation of gestalt 6. this invention of operation is constituted using the substrate processor indicated in the gestalt 5 of previous operation like the publication to drawing 10 of the humid ozone content gas injection nozzle used for this substrate processor. Drawing 10 (a) is the sectional view of this nozzle, and, similarly drawing 10 (b) is the side elevation of this nozzle. With the gestalt of this operation, the humid ozone gas injection nozzle 121 is constituted so that slit width can be adjusted, and it is effective in homogenization of the photoresist removal engine performance. For a flow control nozzle and 122, as for humid ozone content gas supply opening and 124, in drawing 10 , the screw for flow control and 123 are [ 121 / an incubation water feed hopper and 125 ] the straight-line-like nozzle sections. 125a is the movable plate prepared in the nozzle section 125, for example, the thin aluminum plate by which alumite processing was carried out is used, and the part is joined to the nozzle section 125 by welding etc. Humid ozone content gas is introduced from a feed hopper 123, and is injected from the nozzle section 125. Two or more screws 122 for flow control are formed in the nozzle 121, and by adjusting this screw 122, it can adjust so that movable-plate 125a is moved, it may change, the aperture width of the nozzle section 125 may be crossed to the whole region and a homogeneous quantity of gas flow may be obtained. Moreover, by pouring incubation water from the incubation water feed hopper 124 to the nozzle 121 interior, before the steam in humid ozone content gas reaches a substrate 2, it has prevented that dew in the nozzle section 125 and the photoresist removal engine performance falls.

[0066] In order to face suggesting the gestalt 7 of operation of gestalt 7. this invention of operation and to offer a cheaper nozzle, it replaced with the slit mold nozzle and the hole mold nozzle was examined. Drawing 11 is drawing explaining an operation of a general hole mold nozzle. In this drawing, a hole for 130 to inject a hole mold nozzle and for 131 inject humid ozone and 132 are humid ozone content gas supply openings. Thus, a nozzle can be manufactured with high precision and cheaply by forming a nozzle in two or more holes (hole) 131. On the other hand, the pitch p between the optimal holes 131 is filling outline p\*\*d

depending on the distance  $d$  between a nozzle 130 and a substrate 2, and the good photoresist removal property was acquired. However, when seen minutely, as shown in drawing 11, it was checked that a photoresist is easy to be removed directly under a hole 131, and it is hard to be removed between holes 131. Between holes 131, as this similarly showed drawing 11, although excessive moisture was removed directly under hole 131 for the gas stream, since the moisture conversely removed directly under hole 131 collected, it changed into the condition of hydration and it became clear that a removal operation of a photoresist fell.

[0067] The above-mentioned technical problem is solved and having realized photoresist removal of high performance further explains the configuration of the nozzle concerning the gestalt 7 of \*\* and this operation using drawing 12 with the gestalt 7 of operation of this invention. In addition, the gestalt 7 of the configuration of the whole substrate processor of this operation is the same as that of what was indicated in the gestalt 5 of operation. As shown in drawing 12, the nozzles 140 and 141 of a hole mold were arranged in 2 train serial to the travelling direction of a substrate 2, the hole of the nozzle 141 of eye two trains was arranged in the center section of the hole of the nozzle 140 of eye one train, and the hole, and the hole is arranged alternately. Thus, although moisture is accumulated between holes with the nozzle of the front row when a substrate 2 is relatively moved to a nozzle 140,141 by constituting, with the nozzle of the following train, the moisture accumulated by the nozzle of the front row is removed, the moisture thickness on a substrate 2 is homogenized, and the removal engine performance of a photoresist is improved. In this case, when spacing of both the nozzles 140 and 141 is too near, effectiveness is small, and 5mm or more, if the distance  $x$  between both the nozzles 140 and 141 is set as 20mm or more, it is desirably effective. The pitch  $p$  between the holes optimal also in this case was a time of filling outline  $p**d$  to the distance  $d$  between a nozzle 140,141 and a substrate 2. Of course, a nozzle is arranged in a three or more-train serial, and if the location of a hole is arranged so that the nozzle of each train may not lap, it cannot still be overemphasized that effectiveness becomes higher.

[0068] As explained above, it is the cross direction () of the processing side of a substrate 2 as a supply means of humid ozone content gas. Namely, the seriate hole (hole 140,141) with which two or more holes were located in a line in the relative-displacement direction over the nozzle 140,141 of a substrate 2, and the direction which goes direct at the single tier A double sequence-of-numbers \*\*\*\*\* gas distributor is used so that a hole may not lap between the trains which the direction, i.e., the relative-displacement direction of a substrate, which intersects perpendicularly with a train adjoins. By constituting so that either [ at least ] this gas distributor or the substrate 2 may be moved in the direction which intersects perpendicularly with the train of a seriate hole (hole 140,141) It becomes possible to carry out substrate processing using the gas distributor of the hole mold which can be manufactured cheaply and with high precision, without reducing processing effectiveness.

[0069] Gestalt 8. drawing 13 of operation is drawing explaining an operation of the inclination mold nozzle concerning the gestalt 8 of operation of this invention. With the gestalt of this operation In the gestalten 5-8 of each above-mentioned implementation, the configuration of the nozzle which injects humid ozone content gas It considers as an inclination mold so that a certain amount of include angle theta may be given to the travelling direction (namely, the relative-displacement direction over the nozzle 140,141 of a substrate 2) of a substrate 2 and humid ozone content gas may be injected. The way which gives and injects a certain amount of include angle theta to the travelling direction of a substrate 2 as shown in drawing 13 checked that the photoresist removal engine performance was improved rather than having injected gas perpendicularly to a substrate 2. As for theta, the good result was obtained in 10 to 30 degrees whenever [ tilt-angle ]. Since the speed of advance of a substrate 2 was added to the jet velocity of gas and the removal engine performance of a photoresist has been improved at the time of the collision to the substrate 2 of humid ozone content gas, this is considered.

[0070] Gestalt 9. drawing 14 of operation is the explanatory view showing typically the configuration of the substrate processor by the gestalt 9 of operation of this invention. In this drawing, 58 is a high-pressure ultraviolet ray lamp. If the high-pressure ultraviolet ray lamp which emits the ultraviolet radiation near the wavelength of 350nm is installed before ozonizing by installing a high-pressure ultraviolet ray lamp in the preheating section 51 of a substrate etc. as shown in drawing 14, the removal rate of a photoresist will be improved. In the usual photoresist, an azide radical exists in an end and ozone gas is consumed for processing of this azide radical. However, it found out that decomposition processing of this azide radical was carried out, and reduction of ozone consumption and improvement in the speed of processing speed

could be realized by irradiating ultraviolet rays beforehand. In addition, if it is ultraviolet rays in order to process an azide radical, although there is nothing and it is enough in energy, since it is absorbed only on a photoresist front face in the ultraviolet rays of not much short wavelength and is hard to permeate to the interior of a photoresist ingredient with regards to wavelength, the way 300nm or more which used the light of long wave length comparatively can process the whole photoresist, and is effective.

[0071] Gestalt 10. drawing 15 of operation is the explanatory view showing typically the configuration of the substrate processor by the gestalt 10 of operation of this invention. In drawing 15, 59 is a low-pressure mercury lamp which emits the ultraviolet radiation near the wavelength of 250nm, and it forms the gas guide 57 with the quartz glass which penetrates ultraviolet radiation, and it constitutes it from a gestalt of this operation so that the ultraviolet radiation near the wavelength of 250nm may be irradiated from the upper part of the gas guide 57 to the humid ozone content gas injected from the nozzle 56. The ultraviolet radiation near the wavelength of 250nm decomposes ozone, and generates the strong oxygen radical of oxidization resolving power rather than ozone. There is effectiveness which lowers the ozone level in exhaust gas by this oxygen radical while being able to decompose the remainder (residue) of a photoresist.

[0072] Although carried out, the penetrant remover, for example, the pure water, of a room temperature, gestalt 11. washing of operation can usually improve the removal rate of a photoresist further, if warm water is used here. The gestalt 11 of operation uses warm water as a penetrant remover. Drawing 16 is drawing for explaining the substrate art by the gestalt 11 of this operation, and shows the presentation of a melt when the pure water of a room temperature and 70-degree C pure water wash. In drawing 16, (a) about the case where the pure water of a room temperature washes after injecting humid oxygen gas (b) about the case where the pure water of a room temperature washes after injecting 79-degree C humid ozone content gas (c) about the case where 85-degree C pure water washes after injecting 79-degree C humid ozone content gas About the case where the pure water of a room temperature washes, (d) shows the result to which this invention persons measured the component and concentration of an organic acid in treated water by experiment, respectively, after injecting the humid ozone of a room temperature. This drawing shows that a removal rate becomes quick and the ratio of higher order organic acids, such as oxalic acid, is increasing to melt by washing with warm water like [ in (c) ]. That is, since the underwater solubility of an organic acid becomes high and dissolution removal also of the high order organic acid is carried out by washing with warm water, it can be said that the removal rate of a photoresist becomes quick.

[0073] Although the gestalt of gestalt 12. above-mentioned each implementation of operation explained the case where pure water was used as a penetrant remover, if the solution which is easy to dissolve the photoresist molecule by which depolymerize was carried out is used, the removal rate of a photoresist will improve further. The gestalt 12 of operation is made from such a viewpoint. The organic solvent which is desirable as a penetrant remover in the gestalt 11 of this operation as for the solution which is easy to dissolve the photoresist film after ozone and a reaction, and contains alcohols [, such as aqueous-acids; ammonium hydroxide, /, such as ketones; such as an alkaline water-solution; acetone, and isopropanol, ], such as pure water, an ultrapure water; sulfuric acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, an acetic acid, and a hydrogen peroxide; it can choose from the group which becomes a list from those mixture. It is useful to carry out minute amount addition of the drug solutions, such as the above-mentioned aqueous acids, an alkaline water solution, ketones, and alcohols, as a penetrant remover in a semi-conductor manufacture process especially at removal of the residue which solidified after the case where ion is doped to high concentration (for example, 1015 piece/cm<sup>2</sup>), or etching.

[0074] Of course, it not only uses ozone as shown with the gestalt 12 of gestalt 13. implementation of operation, and the solution which is easy to dissolve the photoresist film after a reaction at the time of washing, but you may use it as processing liquid for carrying out humidity of the ozone content gas. The gestalt 13 of operation is made from such a viewpoint. What is necessary is just to specifically put in a solution as shown in the bubbling bottle 20 with the gestalt 12 of the above-mentioned implementation in drawing 7 as processing liquid. In this case, the amount of the solution used compared with the gestalt 12 of operation can be lessened, and it is more effective.

[0075] The substrate art by the gestalt 14 of this operation is explained as compared with the photoresist removal process of the conventional general LCD using the example of down stream processing at the time of applying to the photoresist removal process of liquid crystal (LCD) using gestalt 14. of operation, next drawing 17. The photoresist removal process of the conventional general LCD consists of the washing

process 71, the washing process 72 with bubble jet (trademark), the backwashing-by-water process 73 by ultrasonic impression, the last washing (final rinse) process 74 by ultrapure water, the rotation desiccation (spin-dry) process 75, and six steps of washing processes with 2 times of 106 liquid, as shown in drawing 17 (b). Moreover, at the photoresist removal process of LCD of this general former, in order to move to the following production process, the pretreatment washing process for full removal of a drug solution (106 liquid) and reforming on the front face of a substrate (wettability improvement) is needed. This process consists of the ultraviolet-rays down stream processing 76, the brush washing process 77, the bubble jet washing process 72, an ultrasonic backwashing-by-water process 73, and a rotation desiccation process 75, as shown in drawing 17 (c). Therefore, since no less than 11 steps of processes were needed for photoresist removal and pretreatment washing and the processing tub corresponding to them was also needed, the removal approach of the above-mentioned general former had caused a cost rise and increase of a footprint (equipment plottage).

[0076] On the other hand, the substrate art by the gestalt 14 of operation of this invention makes a basic process the preheating process 51, the down stream processing 52 by humid ozone content gas, the washing process 53 with an AKUA knife, and the desiccation process 54 by the air knife, as shown in drawing 17 (a). An AKUA knife and an air knife inject water and air to a substrate, respectively, and wash and dry a substrate. Moreover, in the case of the photoresist which is hard to remove, the down stream processing 52 by humid ozone content gas, the washing process 53 with an AKUA knife, and the desiccation process 54 by the air knife should just be further added to a serial. In this case, it is more effective to use warm water and warm air for rinsing of the preceding paragraph and the desiccation processes 53 and 54, in order to prevent the fall of the substrate temperature after rinsing desiccation.

[0077] According to the gestalt of this operation, this invention persons checked that a photoresist removal process was realizable with the number of processing tubs (seven tubs) of the former (six tubs) and equivalent extent, without using a drug solution (106 liquid) at all. Not using the drug solution (106 liquid) with it, the running cost could be reduced sharply and has realized the substrate art also with a still smaller environmental load, and the substrate processor. [ high purity and ] [ expensive ] In addition, although here showed the case where the down stream processing 52 by humid ozone content gas, the washing process 53 with an AKUA knife, and the desiccation process 54 by the air knife were repeated twice, in the case of the object which in the case of the processing object which is easy to remove 1 time is sufficient as and is hard to remove, repeat processing may be performed 3 times or more.

[0078] When there is furthermore the surface treatment effectiveness in humid ozone like UV irradiation and humid ozonization was carried out, it became clear that pretreatment washing which was being performed conventionally is completely unnecessary. That is, according to the substrate art by the gestalt of this operation shown in drawing 17 (a), it turned out that not only the conventional photoresist removal process but the pretreatment washing process which is the following step is realizable for coincidence. Thereby, the number of processing tubs could also be reduced sharply and sharp reduction of a footprint, in SHARU cost, etc. has been realized.

[0079] Although premised on the gestalt of each operation more than gestalt 15. of operation not changing intentionally the amount of steams from the humid ozone content gas supplied to the processing side of a substrate 2 (moisture content) into the processing time, and presupposing that it is fixed When this invention persons continued research further, they found out that there was room to improve further the amount of steams (moisture content) supplied to the processing side of a substrate 2 in the approach of fixing and processing from humid ozone content gas in this way. The gestalt 15 of operation describes the point which has the room of such amelioration first based on this knowledge.

[0080] The temperature of 68 degrees C of the substrate 2 which is the optimum conditions in the above-mentioned example 1, Although the photoresist film is removable at a high speed by part for average speed/of 1 or 25 micrometers in the early stages of down stream processing when processing is continued at the temperature of 80 degrees C Even if the granular residual membrane before and behind the diameter of 1mm remained on the substrate 2 from the down-stream-processing middle and it increased the processing time, it became clear that this granular residual membrane is easily unremovable. Then, as a result of analyzing this residual membrane component, it is the same as that of the photoresist component of a basis, and it became clear about this granular residual membrane that oxidation treatment by ozone had not accomplished at all. As a result of investigating the dew condensation condition of the processing side of a substrate 2, and the removal process of a photoresist in a detail after that, it became clear to

generate this granular residual membrane in a process as shown in drawing 18. In addition, drawing 18 R> 8 (a) shows the state of aggregation of the processing liquid in the substrate front face of the initial stage which during after processing initiation does not have, and drawing 18 (b) shows the state of aggregation of the processing liquid in the substrate front face in the second half of processing. Moreover, in drawing 18, 31 and 32 show the substrate and photoresist film which were attached to the processing side of a substrate 2, such as Cr, respectively, and 33 shows a water molecule. By the approach of giving humidity to the processing side of a substrate 2 using the temperature gradient of humid gas and a substrate 2, as shown in drawing 18 (a), the part (\*\*\*) 34 for which processing liquid gathers spherically in respect of processing of a substrate 2 with the surface tension of a liquid etc. is generated. In this part, the thickness of processing liquid becomes thick with about 1mm or more, this processing solution layer checks the contact to the photoresist of ozone, and the removal rate of a photoresist falls extremely. In the part which \*\*\* 34 did not generate on the other hand, oxidization decomposition of the photoresist by ozone and hydrolysis with processing liquid work good, and a photoresist is decomposed at a very early rate. Thus, the photoresist of a part without \*\*\* 34 of processing liquid is removed, and it is thought that the photoresist of the part under \*\*\* 34 remained as a granular residual membrane 35. Furthermore, when processing progresses, a photoresist component is removed completely and a substrate 31 is exposed to a front face (refer to drawing 18 (b)), for hydrophobicity [ substrate / 31 ], the processing liquid of this part will be crawled and still a lot of processing liquid will usually cover the front face of the granular residual membrane 35 which is a hydrophilic property. If it will be in such a condition, ozone will be supplied through a thick processing solution layer, and a removal reaction will not progress at all.

[0081] Based on such research, the gestalt 15 of operation was made in order to improve the gestalt 1 of operation further, and immediately after processing initiation, it reduces the amount of steams supplied to the processing side of a substrate 2 from humid ozone content gas as the humid ozone content gas containing the steam of an initial complement is supplied to a substrate 2, most photoresists are removed at a high speed and processing advances. By taking such an approach, the gestalt 15 of operation prevented supply of a superfluous steam to the granular residual membrane, and succeeded in removing a granular residual membrane at a high speed. In addition, also when the direction which the granular residual membrane remained and supplied the ozone content gas of dryness completely in the culmination of processing depending on the direction was effective, it saw. Anyway, by reducing the amount of steams supplied to the processing side of a substrate 2 from this humid ozone content gas, the processing time of a granular residual membrane was able to become early, and time amount required in order to remove a photoresist completely was able to be sharply decreased as the processing by humid ozone content gas progressed.

[0082] Drawing 19 shows the temperature setups of the art of the substrate 2 by the gestalt 15 of operation. As shown in drawing 19, oxidative degradation of the photoresist is carried out for wrap processing volume to a high speed as a moderate thing, the amount 2 of steams which gives the moderate difference (for example, about 5 degrees C) to the temperature and humid ozone content gas temperature of a substrate 2 in early stages, and is supplied to the processing side of a substrate 2, i.e., the substrate, of processing. Since wrap processing volume increases the processing side of a substrate 2 as processing progresses, the temperature of a substrate 2 is raised and wrap processing volume is restricted for the amount 2 of steams supplied to the processing side of a substrate 2, i.e., a substrate. Furthermore, before being in the condition that processing puts in a culmination and a granular residual membrane occurs, wrap processing volume is further reduced for the amount of steams which the temperature of a substrate 2 is raised further and supplied to the processing side of a substrate 2, i.e., the processing side of a substrate 2. Finally, the removal effectiveness of a photoresist becomes [ the direction which made temperature of humid ozone content gas higher than the temperature of a substrate (it is not necessarily the need by the class of the ingredient for removal, or substrate 31) 2 ] high. Moreover, as shown in drawing 20, even if it is not necessary to change the temperature of a substrate 2 smoothly along with progress of the processing time as shown in drawing 19, and it changes it gradually, it has the same effectiveness.

[0083] The gestalt 16 of gestalt 16. implementation of operation develops the art of the gestalten 17 and 18 of the above-mentioned implementation into a processor effective in processing of the large-sized substrates 2, such as LCD, and shows this equipment to drawing 21. In drawing 21, a substrate processor consists of the preheating section 51 of a substrate 2, the ozonization section 52, the rinsing section 53, a dryer part 54, etc. On the other hand, a substrate 2 is continuously conveyed in the inside of equipment in

a direction with a roller 55, for example, and the photoresist film of the processing side of a substrate 2 is removed. In addition, conveyance may be made to convey, whenever it is not continuous and each processing finishes. In addition, the preheating section 51 is a part which heats the processing substrate 2 beforehand. Moreover, the straight-line-like nozzle 56 in which die length has long and slender opening equivalent to the width of face (namely, lay length which intersects perpendicularly with the migration direction of a substrate 2) of a substrate 2 is formed in the ozonization section (ozonization tub) 52, humid ozone content gas is injected from this slit-like nozzle to a substrate 2, and the photoresist of the processing side of a substrate 2 is removed. Moreover, the gas dust 57 is formed in the ozonization section 52, and the humid ozone content gas injected from the nozzle flows like an arrow head, and is used effective in processing of a substrate 2. Furthermore, the heater 58 for heating a substrate 2 is installed in the upper part of a gas dust 57. And the temperature of a substrate 2 was controlled to adjust the laying temperature of each heater 58 and to be shown in the lower part of drawing 21. In addition, although the axis of abscissa was made into the processing time in drawing 19 and drawing 20, with the equipment of a Rhine mold like drawing 21, it is convertible as a function of a location x. That is, if the bearer rate of a substrate 2 is set with v, it can express  $x=vt$ . As compared with the case where a substrate 2 is processed with constant temperature as shown all over drawing, the entire photoresist was completely removable by the time amount below one half.

[0084] Although the temperature of a substrate 2 was raised with advance of processing with the gestalten 15 and 16 of gestalt 17. implementation of operation It is made to reduce the amount of steams contained in this humid ozone content gas by reducing the temperature of humid ozone content gas with advance of processing with the gestalt 17 of this operation. Wrap processing volume is reduced for the amount of steams supplied to the processing side of a substrate 2, i.e., the processing side of a substrate 2. The temperature setups of the substrate art by the gestalt of this operation are shown in drawing 22. An axis of abscissa shows the processing time and an axis of ordinate shows each temperature of a substrate 2 and humid ozone content gas, respectively. As shown in drawing 22, in early stages of processing, the moderate difference (for example, about 10 degrees C) is given to the temperature of a substrate 2, and the temperature of humid ozone content gas, and oxidative degradation of the photoresist is carried out also to that of moderate humidity at a high speed. And since wrap processing volume increases the processing side of a substrate 2 as processing progresses, the temperature of humid ozone content gas is fallen and the amount of entrainers is restricted. Furthermore, before being in the condition that processing puts in a culmination and a granular residual membrane occurs, the amount of steams which falls further and supplies the temperature of humid ozone content gas is reduced. The basic principle is the same as the gestalt 15 of operation.

[0085] Although the gestalt 18 of gestalt 18. implementation of operation is theoretically the same as the gestalt 16 of the above-mentioned operation, it enables the cure of a granular residual membrane by setting up the temperature of a substrate 2 highly the about 52 latter ozonization section while changing temperature gradually every ozonization section 52, when using two or more ozonization sections 52, as shown in drawing 23. In this case, since the resist component by which depolymerize was carried out is accumulated into processing liquid, it is desirable to introduce a rinsing process into the latter part of the ozonization section 52.

[0086] Although the gestalt 19 of gestalt 19. implementation of operation is theoretically the same as the gestalt 17 of the above-mentioned operation, when using two or more ozonization sections 52, and the latter part sets up the temperature of humid ozone content gas low, it did so the same effectiveness as the gestalt 18 of said operation, and carries out [ as shown in drawing 24 . ] it. In this case, the direction which supplied the dry gas, without supplying humid gas may excel [ section / 52 / of the last stage / ozonization ] in the resist removal engine performance.

[0087] In the gestalten 1-19 of each operation of the gestalt 20. above-mentioned of operation, although the processing side of a processing substrate was set upwards in the ozonization section 52 and humid ozone content gas was injected from the upper part of a processing side, the gestalt 20 of this operation sets a processing side downward, as shown in drawing 25 , and injects humid ozone content gas from a lower part to a substrate 2. Since it is hard to generate \*\*\* 34 shown in drawing 18 and temperature control width of face of a substrate 2 or humid ozone content gas can be enlarged if it does in this way, cheap equipment can be offered.

[0088] In removal of the organic substance which used ozone gas, having found out that it was important

for extent which does not become resistance of supply to the photoresist of ozone gas to make thickness of processing liquid thin including the necessary minimum processing liquid which melts an organic acid has the fundamental way of thinking of gestalt 21. this invention of operation. And although the approach using the humid ozone content gas which made [ many ] the amount of saturated steam as this somatization approach has been described, with the gestalt 21 of this operation, it indicates about a new approach.

[0089] Drawing 26 is drawing showing the configuration of the important section of the substrate processor by the gestalt 21 of operation of this invention. The equipment by the gestalt of this operation has equipped, the processing agent supply plate 5, i.e., the header, which countered with the pedestal 3 which fixes a substrate 2, and its pedestal 3, and was installed in the processing room 1 which is the sealed space. Two or more processing agent feed holes are prepared in the header 5, and ozone content gas and processing liquid (photoresist removal liquid) are supplied to the processing side of a substrate 2 from those feed holes. Spacing of a header 5 and a substrate 2 is 0.1mm ~ 1mm. Although it constitutes from drawing 26 so that it may introduce into a header 5 after mixing processing liquid with ozone content gas with an ejector 100, you may introduce separately and ozone content gas and processing liquid may be further supplied to the processing side of a substrate 2 from separate feed holes.

[0090] Next, before explaining the removal process of the photoresist film using the equipment by the gestalt of this operation shown by drawing 26, the removal process of the photoresist film by the common substrate processor of the type made to rotate a substrate is explained below. First, a substrate is fixed to a substrate stage and a substrate is rotated at a predetermined rotational frequency. Then, from a header, ozone content gas and processing liquid are turned to a substrate, and are supplied. The photoresist film on ozone and a substrate reacts at this time, it reacts with the moisture in processing liquid, and it hydrolyzes and the photoresist film is low-molecular-weight-ized while oxidative degradation is carried out. It dissolves into processing liquid and the low-molecular-weight-ized photoresist film is removed from a substrate front face with processing liquid. Therefore, processing liquid has the desirable solution which is easy to dissolve the photoresist film after ozone and a reaction, and can be chosen from the organic solvent containing alcohols, such as ketones [, such as aqueous-acids; ammonium hydroxide, /, such as an alkaline water-solution; acetone, ], such as pure water, an ultrapure water; sulfuric acid, a hydrochloric acid, a nitric acid, an acetic acid, and a hydrogen peroxide, and isopropanol, and the group which becomes a list from those mixture. To removal of the residue which solidified especially after the case where ion is doped to high concentration (for example, 1015 piece/cm<sup>2</sup>) in a semi-conductor manufacture process as mentioned above, or etching, minute amount addition of drug solutions, such as the above-mentioned aqueous acids, an alkaline water solution, ketones, and alcohols, is useful.

[0091] Moreover, in order to remove the photoresist film at high speed, it is desirable to supply ozone content gas continuously and to supply processing liquid intermittently. Because, if processing liquid is supplied continuously, a photoresist film front face will be covered by the film of processing liquid, it will become difficult for ozone to arrive at a photoresist film front face, and a photoresist film removal rate will fall. On the other hand, if processing liquid is supplied intermittently, according to rotation of a substrate and a gas stream, it is removed from a photoresist film front face, and efficiently, ozone can arrive at a photoresist film front face, and, as for photoresist film removal liquid, can react. On the other hand, if there are little the amount of supply and supplying frequency of photoresist film removal liquid, a photoresist film front face dries, and since photoresist film removal liquid required to dissolve the photoresist membrane component by which it was low-molecular-weight-ized after moisture and ozone required for hydrolysis, and a reaction runs short, the removal rate of the photoresist film will fall. Therefore, in order to remove the photoresist film at high speed, it is necessary to supply the photoresist film removal liquid of the amount optimal on the photoresist film.

[0092] Moreover, in order to raise a photoresist film removal rate, while supplying the photoresist film removal liquid of a complement to hydrolysis and the dissolution of the photoresist film, it is necessary to supply ozone to a photoresist film front face efficiently. However, in order to satisfy this requirement, many parameters called an ozone content quantity of gas flow, a rotational frequency, the supplying frequency of processing liquid, and the amount of supply of processing liquid must be optimized. Moreover, if it is going to remove the photoresist film quickly to homogeneity, since the substrate will rotate, as the location of the direction of a path on a substrate becomes outside, a centrifugal force becomes large and the residence time of the processing liquid in the location becomes shorter. For this reason, it is necessary to arrange processing liquid feed holes in the direction of a path, and to adjust that flow rate.

[0093] The gestalt 22 of this operation reduces the parameter of optimization by narrowing spacing of a substrate 2 and the header 5 which supplies a processing agent with 0.1mm – 1mm to such a problem. That is, if spacing of a substrate 2 and a header 5 is made very narrow with 0.1mm – 1mm, since the path of the ozone content gas formed between a substrate 2 and a header 5 and processing liquid will become narrow, processing liquid is extruded by the outside of a substrate 2 by ozone content gas. Therefore, the liquid membrane of processing liquid is not formed in a photoresist film front face, and ozone content gas can contact a photoresist front face efficiently. Thus, since processing liquid is extruded by the outside of a substrate 2 by ozone content gas, a substrate 2 cannot be rotated and ozone content gas and processing liquid can both also be supplied continuously. Therefore, the parameter for raising a photoresist film removal rate serves as spacing of a substrate 2 and a header 5, a flow rate of ozone content gas, and a flow rate of processing liquid, and decreases. Although the ozone molecule exhausted out of a system increased without contacting a photoresist film front face when spacing of this substrate 2 and header 5 was larger than 1mm, the establishment to which an ozone molecule contacts the photoresist film was able to become high, and was able to make ozone content gas react efficiently by narrowing spacing of a substrate 2 and a header 5 with 0.1mm – 1mm. In addition, as for removal processing of the photoresist film by the gestalt of this operation, it is desirable to make temperature of a substrate 2 or processing liquid higher than a room temperature, and to perform it, and its processing speed improves further in this case.

[0094] Although the gestalten 1–21 of operation of the gestalt 22. former of operation have explained only removal of the photoresist film, this invention is concerned with the substrate processing which used ozone, i.e., the oxidation reaction control using ozone, and is mainly fundamentally effective in disassembly of the organic substance. The gestalt 22 of operation of this invention is applied to fields other than removal of such photoresist film. As this application, washing of a semi-conductor substrate or a liquid crystal substrate, DESUMIA processing of a printed wired board, washing of a mounting substrate, cleaning washing of precision components, etc. can be hung up. furthermore, the melanism of the field in connection with metaled oxidation treatment, or a printed wired board — also in the field which used the metal content drug solution conventionally [, such as processing, ], it is effective.

[0095] An example of such an applicable field is explained still more concretely. In the build up substrate of the multilayer structure currently used in large fields, such as an object for cellular phones, a blind hole (beer hall) is made by laser, and, generally the so-called laser beer method which forms in the hole the flow hole which connects a vertical layer electrically by performing nonelectrolytic plating is used. However, in the punching process, it remains in a hole, the bond strength of plating is dropped, or the organic substance (glass epoxy etc.) of a base material will check the flow between layers, when severe, and it poses a big problem. The process which removes a smear, a call, and these leftovers for the leftovers of this organic substance is called the DESUMIA process. Conventionally, generally DESUMIA is performed using the large drug solution of environmental loads, such as permanganic acid soda. However, since the viscosity of that waste fluid processing is a problem and permanganic acid is high and DESUMIA in the hole of a small path is difficult, promising \*\* of the ozone is carried out as an alternative process. A below example 7. example explains the gestalt of this operation further. An example 7 performs the same processing as the gestalt 1 of operation explained to the above-mentioned DESUMIA process. That is, substrate temperature was made into 60 degrees C, and humid ozone content gas higher about 20 degrees C than substrate temperature was injected to the substrate. And it turned out that this case can realize DESUMIA at the quickest rate. Moreover, in above-mentioned DESUMIA, this example 7 showed that the temperature gradient higher than this temperature gradient was suitable, although the optimal temperature gradient of a substrate and humid ozone content gas was about 10 degrees C in the process of old photoresist removal. It is thought that this has the large place depended on the swelling effectiveness of the moisture to a glass epoxy group plate. In addition, when the dry ozone gas which does not carry out humidity was injected to a substrate, DESUMIA was hardly made. Moreover, DESUMIA of the small hole of a path was also possible and DESUMIA of the bottom of a hole with 50 micrometers [ of diameters ] and a depth of 100 micrometers was also possible by spraying humid ozone content gas on a high speed with a nozzle. Thus, it has a large meaning that DESUMIA of the field which could not be accomplished in the conventional drug solution, i.e., a minor axis, and the hole of a high aspect ratio was realizable by using humid ozone content gas.

[0096]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the substrate art by the 1st approach of this invention It is the substrate art equipped with down stream processing by the humid ozone content gas which supplies the humid ozone content gas which carried out humidity with processing liquid to the processed material on the front face of a substrate, and processes a processed material. Since said humid ozone content gas contains the steam of more processing liquid than the amount of saturated steam in said substrate temperature and it can give the optimal moisture content for a reaction to a substrate, it can raise the processing speed of a substrate.

[0097] Moreover, the substrate art by the 2nd approach of this invention In down stream processing are the substrate art equipped with down stream processing by the humid ozone content gas which supplies the humid ozone content gas which carried out humidity with processing liquid to the processed material on the front face of a substrate, and processes a processed material, and according to this humid ozone content gas Since the temperature of said humid ozone content gas is controlled to become said substrate and equivalent extent, or more than it while holding said substrate to temperature higher than a room temperature Since the optimal moisture content for both reactions which makes reaction temperature high can be given to a substrate, the processing speed of a substrate can be raised.

[0098] Moreover, in the 1st or 2nd approach, since the substrate art by the 3rd approach of this invention is controlled so that the temperature of said humid ozone content gas becomes high whenever [ 5 degrees C – 15 degree-C ] from substrate temperature, it can speed up the processing speed of a substrate more.

[0099] Moreover, in the 1st or 2nd approach, since the substrate art by the 4th approach of this invention was equipped with the washing process washed by the penetrant remover containing at least one of the organic solvents which contain pure water, aqueous acids, an alkaline water solution and a ketone, or alcohol for said substrate after down stream processing by said humid ozone content gas, it can speed up the processing speed of a substrate more.

[0100] Moreover, as for the substrate art by the 5th approach of this invention, in the 4th approach, from a room temperature, since temperature is high, said penetrant remover can speed up the processing speed of a substrate more.

[0101] Moreover, since the substrate art by the 6th approach of this invention repeats down stream processing by said humid ozone content gas, and said washing process two or more times in the 4th approach, it can speed up the processing speed of a substrate more.

[0102] Moreover, the substrate art by the 7th approach of this invention Although an azide radical exists in an end, for example by the photoresist since wavelength was equipped with the head end process which irradiates ultraviolet radiation 300nm or more at the processed material on said front face of a substrate before down stream processing by said humid ozone content gas in the 1st or 2nd approach Decomposition processing of the azide radical is carried out because wavelength irradiates ultraviolet radiation 300nm or more, and reduction of ozone consumption and improvement in the speed of processing speed can be realized.

[0103] Moreover, the substrate art by the 8th approach of this invention In the 1st or 2nd approach, in down stream processing by said humid ozone content gas, since wavelength irradiates the ultraviolet radiation near 250nm at said humid ozone content gas Since, as for the ultraviolet radiation near 250nm, wavelength decomposes ozone and the strong oxygen radical of oxidization resolving power is generated rather than ozone, there is effectiveness which can lower the ozone level in exhaust gas by this oxygen radical while raising substrate processing speed.

[0104] Moreover, in the 1st approach, in down stream processing by said humid ozone content gas, since the substrate art by the 9th approach of this invention reduces the amount of steams supplied to the processing side of said substrate from said humid ozone content gas along with progress of the processing time, a photoresist does not remain granular and it can raise the processing speed of a substrate.

[0105] Moreover, in the 1st approach, in down stream processing by said humid ozone content gas, since the substrate art by the 10th approach of this invention reduces the amount of steams supplied to the processing side of said substrate from said humid ozone content gas by raising the temperature of said substrate along with progress of the processing time, a photoresist does not remain granular and it can raise the processing speed of a substrate.

[0106] Moreover, the substrate art by the 11th approach of this invention In down stream processing according [ on the 1st approach and ] to said humid ozone content gas Since the amount of steams supplied to the processing side of said substrate from said humid ozone content gas by lowering the

temperature of said humid ozone content gas along with progress of the processing time is reduced, a photoresist does not remain granular and the processing speed of a substrate can be raised.

[0107] Moreover, in the 1st approach, as for down stream processing by said humid ozone content gas, since the substrate art by the 12th approach of this invention set up small the temperature gradient of said humid ozone content gas and said substrate so that it became a latter processing tub while being carried out by two or more processing tubs, a photoresist does not remain granular and it can raise the processing speed of a substrate.

[0108] Moreover, the substrate processor by the 1st configuration of this invention Supply the humid ozone content gas which carried out humidity with processing liquid to the processed material on the front face of a substrate, and process a processed material. A substrate heating means to be the substrate processor used for an approach given in any [ claim 1 thru/or ] of 8 they are, and to hold said substrate to temperature higher than a room temperature, A humid means to carry out humidity of the ozone content gas with processing liquid, and to obtain humid ozone content gas, A supply means to supply humid ozone content gas to said substrate surface processed material, Since it had a heating means to heat the airpipe which connects said humid means and supply means, and said humid means, a supply means and an airpipe so that it may become the temperature of said substrate, equivalent extent, or more than it, respectively Since the optimal moisture content for both reactions which makes reaction temperature high can be given to a substrate, the processing speed of a substrate can be raised.

[0109] Moreover, the substrate processor by the 2nd configuration of this invention A double sequence-of-numbers \*\*\*\*\* gas distributor is used so that it may not lap with the hole of the train which adjoins crosswise [ of the processed material on the front face of a substrate ] towards intersecting perpendicularly with a train the seriate hole with which two or more holes were located in a line with the single tier as a supply means in the 1st configuration. Since it constituted so that either [ at least ] this gas distributor or a substrate might be moved in the direction at which said train is crossed, it becomes possible to carry out substrate processing using the gas distributor of the hole mold which can be manufactured cheaply and with high precision, without reducing processing effectiveness.

[0110] Moreover, in the 2nd configuration, since spacing between the trains which a gas distributor adjoins is 5mm or more, the processing effectiveness of the substrate processor by the 3rd configuration of this invention of a substrate improves more.

[0111] Moreover, the substrate processor by the 4th configuration of this invention Since it is in the substrate processor which supplies ozone content gas and processing liquid from the processing agent supply plate which countered the processed material on the front face of a substrate with this processed material, and has been arranged while the distance of a processed material front face and a processing agent supply plate is 0.1mm - 1.0mm Since the optimal moisture content for a reaction can be given to a substrate even if there is no rolling mechanism for controlling the moisture content on a substrate etc., the processing speed of a substrate can be raised with very cheap equipment.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-223206

(P2001-223206A)

(43)公開日 平成13年8月17日(2001.8.17)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/3065  
C 23 G 5/00  
G 03 F 7/42  
H 01 L 21/027

識別記号

F I  
C 23 G 5/00  
G 03 F 7/42  
H 01 L 21/302  
21/30

テマコード(参考)  
2 H 0 9 6  
4 K 0 5 3  
H 5 F 0 0 4  
5 7 2 A 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全24頁)

(21)出願番号 特願2000-118433(P2000-118433)  
(22)出願日 平成12年4月19日(2000.4.19)  
(31)優先権主張番号 特願平11-344833  
(32)優先日 平成11年12月3日(1999.12.3)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000006013  
三菱電機株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
(71)出願人 000219004  
島田理化工業株式会社  
東京都調布市柴崎2丁目1番地3  
(72)発明者 葛本 昌樹  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内  
(74)代理人 100057874  
弁理士 曽我 道照 (外6名)

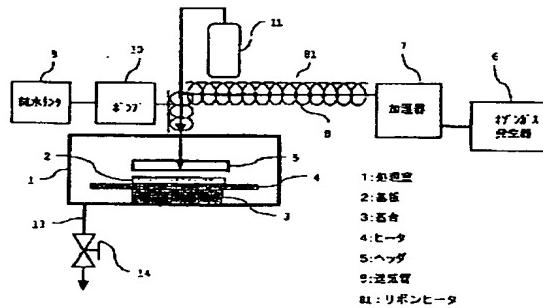
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基板処理方法および装置

(57)【要約】

【課題】 基板に供給された湿潤オゾン含有ガスのオゾン量と蒸気量との比率を制御することにより、処理速度の飛躍的な向上を図ることができる基板処理方法および装置を提供する。

【解決手段】 処理液により湿潤した湿潤オゾン含有ガスを基板2の表面の被処理物に供給して被処理物を処理する基板処理装置であって、前記基板2を室温より高い温度に保持する基板加熱手段4と、オゾン含有ガスを処理液により湿潤させて湿潤オゾン含有ガスを得る湿潤手段7と、前記基板表面被処理物に湿潤オゾン含有ガスを供給する供給手段5と、前記湿潤手段と供給手段をつなぐ送気管8と、前記湿潤手段、供給手段および送気管をそれぞれ前記基板の温度と同等程度あるいはそれ以上となるように加熱する加熱手段81とを備えている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 处理液により湿润した湿润オゾン含有ガスを基板表面の被処理物に供給して被処理物を処理する湿润オゾン含有ガスによる処理工程を備えた基板処理方法であって、前記湿润オゾン含有ガスは前記基板温度における飽和蒸気量より多い処理液の蒸気を含むことを特徴とする基板処理方法。

【請求項2】 处理液により湿润した湿润オゾン含有ガスを基板表面の被処理物に供給して被処理物を処理する湿润オゾン含有ガスによる処理工程を備えた基板処理方法であって、この湿润オゾン含有ガスによる処理工程において、前記基板を室温より高い温度に保持すると共に、前記湿润オゾン含有ガスの温度を前記基板と同等程度あるいはそれ以上となるように制御することを特徴とする基板処理方法。

【請求項3】 前記湿润オゾン含有ガスの温度が基板温度より5°C～15°C度高くなるように制御されていることを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法。

【請求項4】 前記湿润オゾン含有ガスによる処理工程の後に、前記基板を純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、およびケトンまたはアルコールを含む有機溶媒のうちの少なくとも1つを含む洗浄液で洗浄する洗浄工程を備えたことを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法。

【請求項5】 前記洗浄液は室温より温度が高いことを特徴とする請求項4記載の基板処理方法。

【請求項6】 前記湿润オゾン含有ガスによる処理工程と前記洗浄工程とを複数回繰り返すことを特徴とする請求項4記載の基板処理方法。

【請求項7】 前記湿润オゾン含有ガスによる処理工程の前に、波長が300nm以上の紫外光を前記基板表面の被処理物に照射する前処理工程を備えたことを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法。

【請求項8】 前記湿润オゾン含有ガスによる処理工程において、波長が250nm付近の紫外光を前記湿润オゾン含有ガスに照射することを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法。

【請求項9】 前記湿润オゾン含有ガスによる処理工程において、処理時間の経過につれ前記湿润オゾン含有ガスから前記基板の処理面に供給される蒸気量を低減することを特徴とする請求項1記載の基板処理方法。

【請求項10】 前記湿润オゾン含有ガスによる処理工程において、処理時間の経過につれ前記基板の温度を上げることにより、前記湿润オゾン含有ガスから前記基板の処理面に供給される蒸気量を低減することを特徴とする請求項1記載の基板処理方法。

【請求項11】 前記湿润オゾン含有ガスによる処理工程において、処理時間の経過につれ前記湿润オゾン含有ガスの温度を下げることにより、前記湿润オゾン含有ガスから前記基板の処理面に供給される蒸気量を低減する

ことを特徴とする請求項1記載の基板処理方法。

【請求項12】 前記湿润オゾン含有ガスによる処理工程は、複数の処理槽により行われるとともに、後段の処理槽になるほど前記湿润オゾン含有ガスと前記基板との温度差を小さく設定したことを特徴とする請求項9、10または11記載の基板処理方法。

【請求項13】 基板を室温より高い温度に保持する基板加熱手段と、オゾン含有ガスを処理液により湿润させて湿润オゾン含有ガスを得る湿润手段と、前記基板表面の被処理物に湿润オゾン含有ガスを供給する供給手段と、前記湿润手段と前記供給手段とをつなぐ送気管と、前記湿润手段、前記供給手段および前記送気管をそれぞれ前記基板の温度と同等程度あるいはそれ以上となるよう加熱する湿润オゾン含有ガスの加熱手段とを備えたことを特徴とする基板処理装置。

【請求項14】 前記供給手段は、前記基板表面の被処理物の幅方向に複数個の孔が一列に並んだ列状孔を複数列有し、この複数列の孔がこの列に直交する方向で隣接する列の孔と重ならないように構成したガス分散板からなり、該ガス分散板および前記基板の少なくとも一方が前記列と直交する方向に移動するよう構成されていることを特徴とする請求項13記載の基板処理装置。

【請求項15】 前記ガス分散板の隣接する列間の間隔が5mm以上であることを特徴とする請求項14記載の基板処理装置。

【請求項16】 前記基板表面の被処理物に対し、該被処理物と対向して配置された処理剤供給板からオゾン含有ガスおよび処理液を供給する基板処理装置であって、前記被処理物表面と前記処理剤供給板との距離が0.1mm～1.0mmの間であることを特徴とする基板処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、IC、LSI等に代表される半導体やLCD、プリント基板などの製造工程をはじめとした微細加工工程における例えばフォトマスク膜や付着した好ましくない有機化合物あるいは無機化合物などの被処理物を除去する等の基板処理方法および装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 IC、LSI等に代表される半導体装置の製造工程をはじめとした微細加工工程においては、シリコン等の半導体基板やガラス基板等に、感光性の有機高分子化合物を塗布し、所定の回路等のパターンを形成したフォトマスクを介して紫外線等で露光した後にフォトマスクを現像して、基板上にフォトマスクのパターンを形成し、フォトマスクの形成されていない基板上にCVD、スピッタリング等で成膜を行ったり、薬剤によるエッチング、RIE(反応性イオンエッチング)、不純物の元素の加熱による拡散やイオン注入を行

っている。そして、一連の処理が終了した基板上のフォトトレジストの膜は化学的な処理によって除去されるが、LSI等の製造工程では、一般にこのようなフォトトレジストを塗布して各種の処理を施した後に行うフォトトレジスト膜を除去する操作は、1回にとどまらず数回行われる。

【0003】フォトトレジスト膜の除去は各種の方法が採用されているが、フォトトレジスト膜の除去が不完全であるとその後の工程に悪影響を与えるためにフォトトレジスト膜を完全に除去することが必要である。特に、最近のように半導体装置の集積度が高まり、形成される半導体装置の回路の線幅が細くなると、フォトトレジスト膜の残渣の影響は集積度の低い場合に比べて大きな問題となるので完全に除去することが求められており、通常は薬液による湿式法あるいは酸素プラズマ等を使用する乾式法によって行われている。

【0004】フォトトレジスト膜の湿式による除去方法では、通常は硫酸が使用されており、硫酸の酸化能力を高めるために過酸化水素を混合することが行われている。同様にLCD製造工程では、専用の106液(ジメチルスルホキシド30%、モノエタノールアミン7.0%)などが使用される。また、プリント基板のスミアの除去には過マンガン酸などの薬液が利用される。これら薬液を使用してフォトトレジスト膜や好ましくない付着物の除去を行う場合には、除去を行った後に付着している薬液を除去し、さらに残渣あるいはその他の付着物を除去するために超純水等で洗浄することが広く行われている。

【0005】しかしながら、これらの方法では高価で環境負荷の大きい薬液を大量に使用する必要があり、代替の処理方法の開発が急務となっている。そこで環境に優しい基板処理方法としてオゾンガスを用いて有機物などの好ましくない付着物を除去する方法が提案されている。その中で、除去速度を大幅に改善することができる極めて有望な方法として特開平5-152270号公報に開示されている基板処理方法がある。この方法は、湿潤のオゾンガスを用いて除去速度を高速化するものである。装置の構成を図27に示す。この図において、処理室1内に設けられた基板載置台3に基板2が設置されており、また、処理室1には処理室1内の気体を排出する排気管13が設けられており、排気管13にはオゾン分解装置40が連結されている。オゾン含有ガスによる処理に先立って、処理室1内を密閉して排気管13から処理室1内のガスを吸引除去する。処理室1の基板載置台3は回転軸に取り付けられており、オゾン含有ガスによる処理の際には基板2を回転し、処理が均一に行われる構造を有している。

【0006】オゾンガス発生器6には酸素貯槽43から酸素が供給され、オゾンガス発生器6で発生したオゾン含有ガスは気液接触装置7において、超純水と接触して湿潤となり、オゾン含有ガス供給管8から処理室1内へ

供給されて気体分散板5に設けた孔24から基板2の被処理物に作用する。気体分散板5は、石英、フッ素樹脂等から形成されており、基板2の表面に均一にオゾン含有ガスを供給可能のように、多孔板あるいは気体が通過できる多孔性の焼結体から形成されている。

【0007】処理室1内から排出される気体中のオゾンは、オゾン分解装置40によって分解されて排出される。処理室1には基板2を洗浄するための超純水供給ノズル25が設けられており、処理の終了した基板2面を超純水によって洗浄する。処理の終了後に処理室1の内部を窒素等の気体によって置換し処理室1から基板2を取り出して乾燥する。処理室1の内部には極めて反応性が大きな湿潤なオゾンが供給されるので、処理室1の内面および処理室1内部の装置類の表面は石英、あるいはフッ素樹脂等で構成されている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】特開平5-152270号公報に開示されている基板処理方法は、同公報によれば、湿潤オゾンを用いることでフォトトレジスト膜の除去速度が大幅に改善され、室温でも約0.2μm/分の除去速度が得られると記載されている。しかし、これに対し従来の硫酸と過酸化水素水の混合液や専用の106液を用いた場合の除去速度は1μm/分以上であり、上述の湿潤オゾン含有ガスによる基板処理方法を実用化するには、さらなる除去速度の改善が必要不可欠な条件であり、現在のところ実用化された例がない。

【0009】一般に、化学反応では温度上昇とともに反応速度が速くなる。したがって、基板温度を上げることにより、実用的な除去速度を得ようとする取り組みが考えられる。しかし、特開平5-152270号公報の段落0017にも明記されているように、湿潤オゾン含有ガスを供給する上述の従来の方法では、基板を加熱しても除去速度を高速化することはできなかった。

【0010】本発明は、上記のような従来のものの問題点を解決するためになされたものであり、基板に供給された湿潤オゾン含有ガスのオゾン量と蒸気量との比率を制御することにより、処理速度の飛躍的な向上を図ることができる基板処理方法および装置を提供すること目的とするものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の方法に係る基板処理方法は、処理液により湿潤した湿潤オゾン含有ガスを基板表面の被処理物に供給して被処理物を処理する湿潤オゾン含有ガスによる処理工程を備えた基板処理方法であって、前記湿潤オゾン含有ガスは前記基板温度における飽和蒸気量より多い処理液の蒸気を含むものである。

【0012】また、本発明の第2の方法に係る基板処理方法は、処理液により湿潤した湿潤オゾン含有ガスを基板表面の被処理物に供給して被処理物を処理する湿潤オ

ゾン含有ガスによる処理工程を備えた基板処理方法であって、この湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、前記基板を室温より高い温度に保持すると共に、前記湿潤オゾン含有ガスの温度を前記基板と同等程度あるいはそれ以上となるように制御するものである。

【0013】また、本発明の第3の方法に係る基板処理方法は、第1または第2の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスの温度が基板温度より5°C～15°C度高くなるように制御されているものである。

【0014】また、本発明の第4の方法に係る基板処理方法は、第1または第2の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程の後に、前記基板を純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、およびケトンまたはアルコールを含む有機溶媒のうちの少なくとも1つを含む洗浄液で洗浄する洗浄工程を備えたものである。

【0015】また、本発明の第5の方法に係る基板処理方法は、第4の方法において、前記洗浄液は室温より温度が高いものである。

【0016】また、本発明の第6の方法に係る基板処理方法は、第4の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程と前記洗浄工程とを複数回繰り返すものである。

【0017】また、本発明の第7の方法に係る基板処理方法は、第1または第2の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程の前に、波長が300nm以上の紫外光を前記基板表面の被処理物に照射する前処理工程を備えたものである。

【0018】また、本発明の第8の方法に係る基板処理方法は、第1または第2の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、波長が250nm付近の紫外光を前記湿潤オゾン含有ガスに照射するものである。

【0019】また、本発明の第9の方法に係る基板処理方法は、第1の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、処理時間の経過につれ前記湿潤オゾン含有ガスから前記基板の処理面に供給される蒸気量を低減するものである。

【0020】また、本発明の第10の方法に係る基板処理方法は、第1の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、処理時間の経過につれ前記基板の温度を上げることにより、前記湿潤オゾン含有ガスから前記基板の処理面に供給される蒸気量を低減するものである。

【0021】また、本発明の第11の方法に係る基板処理方法は、第1の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、処理時間の経過につれ前記湿潤オゾン含有ガスの温度を下げることにより、前記湿潤オゾン含有ガスから前記基板の処理面に供給される蒸気量を低減するものである。

【0022】また、本発明の第12の方法に係る基板処

理方法は、第9、10または11の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程は、複数の処理槽により行われるとともに、後段の処理槽になるほど前記湿潤オゾン含有ガスと前記基板との温度差を小さく設定したものである。

【0023】また、本発明の第1の構成に係る基板処理装置は、基板を室温より高い温度に保持する基板加熱手段と、オゾン含有ガスを処理液により湿潤させて湿潤オゾン含有ガスを得る湿潤手段と、前記基板表面の被処理物に湿潤オゾン含有ガスを供給する供給手段と、前記湿潤手段と前記供給手段とをつなぐ送気管と、前記湿潤手段、前記供給手段および前記送気管をそれぞれ前記基板の温度と同等程度あるいはそれ以上となるように加熱する湿潤オゾン含有ガスの加熱手段とを備えたものである。

【0024】また、本発明の第2の構成に係る基板処理装置は、第1の構成において、前記供給手段は、前記基板表面の被処理物の幅方向に複数個の孔が一列に並んだ列状孔を複数列有し、この複数列の孔がこの列に直交する方向で隣接する列の孔と重ならないように構成したガス分散板からなり、該ガス分散板および前記基板の少なくとも一方が前記列と直交する方向に移動するように構成されているものである。

【0025】また、本発明の第3の構成に係る基板処理装置は、第2の構成において、前記ガス分散板の隣接する列間の間隔が5mm以上であるものである。

【0026】また、本発明の第4の構成に係る基板処理装置は、前記基板表面の被処理物に対し、該被処理物と対向して配置された処理剤供給板からオゾン含有ガスおよび処理液を供給する基板処理装置であって、前記被処理物表面と前記処理剤供給板との距離が0.1mm～1.0mmの間であるものである。

【0027】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1は本発明の実施の形態1による基板処理装置の構成を模式的に示す構成図である。処理室1内に収容した基板2は、基台3に付属した平板ヒータ4上に置かれている。基板2上にはガスの流れを制御して湿潤オゾン含有ガスを基板2の処理面に均一に供給するためのヘッダ5を設置しており、40 ヘッダ5には図示していないが例えば温水を流通したり、あるいはヒータ等の加熱機構が設けられている。また、オゾン含有ガスを発生させるためのオゾンガス発生器6、オゾン含有ガスを加湿するための加湿器7、加湿したオゾン含有ガスを送るための送気管8、送気管加熱用のリボンヒータ81、基板2をオゾン処理した後洗浄するための純水タンク9、送水のためのポンプ10、オゾン含有ガスを排気するための排気管13、排気量を調整する為の流量調整バルブ14が設けられている。加湿器7は、例えば図7(a)で示すようなバブリングボトル20に溜めた処理液26中にオゾン含有ガスをバブリ

ングする構成のものが用いられ、処理液26を加熱する機構が備えられている。なお、各部材のオゾン含有ガスに直接曝される部分には耐オゾン性の高い材料、例えば石英ガラスやフッ素樹脂等が用いられている。なお、図示していないが、排気管13にはオゾン分解装置が結合されている。

【0028】基板処理方法は、まず、基板2を、平板ヒータ4を用いて所定の温度まで加熱する。また、加湿器7の処理液26、送気管8、ヘッダ5も予め加熱し基板温度の設定値以上の温度に安定化させておく。基板2の温度が安定した時点で、オゾン含有ガスを加湿器7内を通過させて湿度を混入させた湿潤オゾン含有ガスを基板2の表面の被処理物（以下、基板の処理面または単に基板と略すこともある）に供給する。ここで、後にも詳述するが、オゾン含有ガスは、加湿器7内を通過するときに、オゾン含有ガスと処理液との接触時間を調整することにより、その温度における飽和蒸気量相当の蒸気を含ませるようにしている。そして、所定時間の処理によって被処理物が分解された後は、湿潤オゾン含有ガスの供給を停止し、ポンプ10および純水タンク9を用いて基板2の表面をリシスし、分解物等を除去する。次いで、窒素ポンベ11より窒素ガスを供給して基板2の乾燥を行う。

【0029】次に、具体的な実施例を基に本実施の形態1をさらに詳細に説明する。

実施例1 まず実施例1について説明する。表面を清浄化した基板2（ガラス基板上にCr膜400nm成膜済み）に、ボジ型フォトレジスト（東京応化工業（株）製：TFR-B）をスピンドルコーターによって塗布してボストベークを120°Cで3分行うことで、被処理物として厚さが約1550nmのフォトレジスト膜を形成した。図1において、10cm×10cmの大きさの基板2のフォトレジスト膜を上向きにして処理室1内の平板ヒータ4上に設置し、68°Cまで加熱させた。送気管8およびヘッダ5も80°Cに加熱し、それぞれの温度が安定した後、80°Cに加熱した純水中を通過させて加湿器7で加湿した湿潤オゾン含有ガス（オゾン濃度：200g/Nm<sup>3</sup>）を1.25l/minの供給量で供給した。湿潤オゾン含有ガス中の湿度は80°Cにおける飽和蒸気量となるように調整した。

【0030】そして、1分間の湿潤オゾン含有ガスによる基板処理（以下、オゾン処理ということもある。）後、300ml/minの流量で80°Cの純水を基板2に供給し、分解したフォトレジストを除去した。同様の条件で基板2の温度を62°C、72°C、78°C、82°Cと変えて、フォトレジスト膜の除去速度を検証した。この実施例1の結果を図2に示す。図2から分かるように湿潤オゾン含有ガスの温度が80°Cの場合、湿潤オゾン含有ガスの温度より12°C低い基板温度68°Cにおいて1.25μm/minの最も早い除去速度が得られ、従来の特開

平5-152270号公報に開示された方法が約0.2μm/minであったのと比べると、数倍高い除去速度であった。また、基板温度が62°C～82°Cの範囲において、従来の方法よりもはるかに高い除去速度が得られた。本実施例によって、基板2を室温より高い温度に保持すると共に、基板2の処理面すなわちフォトレジスト膜に供給する湿潤オゾン含有ガスの温度を基板2と同等程度あるいはそれ以上となるように制御することにより、フォトレジスト膜の除去速度を高められることが証明された。特に、図2から明らかなように、湿潤オゾン含有ガスの温度より12°C低い基板温度68°Cにおいて、1.25μm/minの最も早い除去速度が得られたことから、湿潤オゾン含有ガス中の蒸気量が基板温度における飽和蒸気量より多い蒸気を含む場合に、フォトレジスト膜の除去速度を高め得ることが証明された。

【0031】実施例2 次に、実施例2について説明する。この実施例2は先の実施例1において、湿潤オゾン含有ガスの温度を95°Cとしたものである。この実施例2についても実施例1と同じく基板温度と除去速度との関係を検討した。表1にこの実施例2の結果を示す。この表1から分かるように、湿潤オゾン含有ガスの温度より9°C低い基板温度86°Cにおいて、1.36μm/minの最も早い除去速度が得られた。

【0032】

【表1】

基板温度(°C)	除去速度(μm/min)
66	0.59
76	0.61
86	1.36
91	1.12

【0033】上記実施例1および本実施例2の結果は、除去速度の高速化の実現と共に非常に重要な発見を与えた。すなわち、湿潤オゾン含有ガスの温度に対して、除去処理に最適な基板温度が存在するということであり、最も早い除去速度を与える基板温度は、湿潤オゾン含有ガスよりも約10°C程度低い温度であった。熱化学反応論的には基板温度が高い方が除去速度は高くなるが、実施例1および実施例2の場合には最適な温度差が存在した。この現象について以下で詳しく説明する。

【0034】ここで基板2と湿潤オゾン含有ガスとの温度差を利用してフォトレジスト膜の除去プロセスを詳細に説明する。オゾンガスのみを基板2に供給した場合には、フォトレジストの成分を二酸化炭素や水蒸気などのガス状の極めて小さい分子にまで酸化させる必要があるので、除去速度は非常に遅い。これに対し、オゾン分子によってある程度まで低分子化させて水によって洗い流す方法が最もよい方法としてこれまで知られていた。例えば、オゾン分子を水の中に強制的に溶解させたオゾン水処理方法や、回転する基板の処理面に対してオゾンガスと水を交互に作用させ、回転によって基板上の水膜厚

を制御する方法などである。しかし、これらの方針でも期待したほどには除去速度の向上はみられなかった。そこで本発明者らはオゾンとフォトレジストとの反応機構において、フォトレジストの酸化にはオゾン分子と水分子の両方が必要なことを明らかにした。オゾンと水のどちらかが大過剰に存在したものではなく、かつ、均一に混合された系でフォトレジストに供給することが非常に重要であることが分かった。特開平5-152270号公報にはそのメカニズムは記載されていなかったが、この公報に開示された湿潤オゾンを用いるフォトレジスト除去方法は、反応に適切な水分量を与える方法としては極めて理にかなった有効な方法であった。

【0035】また、一般に化学反応は温度上昇とともに反応速度が速くなるが、特開平5-152270号公報には、この公報に開示された湿潤オゾン供給方法では、基板温度を高くしてもフォトレジストの除去速度が改善されないことが明記されており、本発明者らも同様の現象を確認した。これは、以下の原因によるものであることを本発明者らは初めて明らかにした。すなわち、特開平5-152270号公報に開示されている方法では、(1)高温下で高速に反応を起すためには、常温時よりも多量の水分が必要であること、(2)常温の水を潜らせたオゾンガスでは高温の基板に十分な湿度を与えることができないこと、に起因することを発見した。また、この発見により、水の結露現象を利用した新しい水分供給方法を見出したわけである。高温の湿潤オゾン含有ガスよりも低い温度で基板温度を設定すると、湿潤オゾン含有ガス中の水分は結露現象によって基板上に付着する。ただし、その温度差を適切に条件設定する必要があることを、図3を用いて説明する。なお、図3において、15はオゾン分子、16は水分子、17はフォトレジスト分子である。

【0036】(1) 湿潤オゾン含有ガスの温度が基板の温度に比べて高すぎる場合

具体的には、図2においては、基板2の温度が、62°Cより低く、かつ、湿潤オゾン含有ガスの温度より低く、また、湿潤オゾン含有ガスと基板との温度差が18°C以上ある場合に相当する。この場合は、図3(a)に示すように、水分子16のフォトレジスト分子17上への結露量が多くなり過ぎる為に、フォトレジスト17の膜全面が水膜で覆われ、この水膜によりオゾン分子15のフォトレジスト分子17への到達が阻害され、フォトレジスト分子17の酸化が進行にくくなる。

(2) 湿潤オゾン含有ガスの温度が基板の温度に比べて低すぎる場合

具体的には、図2においては、基板2の温度が、82°Cより高く、かつ、湿潤オゾン含有ガスの温度より高い場合に相当する。この場合は、図3(b)に示すように、水分子16はフォトレジスト17の膜全面に結露することができない。そのため、オゾン分子15のみが基板2

に供給されることになり、あたかも乾燥オゾン処理のようになってしまふ。したがって、フォトレジスト分子17の酸化はほとんど進行しない。

(3) 湿潤オゾン含有ガスと基板との温度差が適切な場合

具体的には、図2においては、基板2の温度が、65°C~75°Cの範囲で湿潤オゾン含有ガスの温度より低く、湿潤オゾン含有ガスと基板との温度差が5°C~15°Cの範囲場合に相当する。この場合は、図3(c)に示すように水分子16の基板2の表面への結露量が最適となり、オゾン分子15もフォトレジスト17の膜全面に作用することができる。そして、この酸化したフォトレジスト分子19を大量の水で洗うことによって、高速でのフォトレジスト除去が可能となる。なお、図2において、基板温度が62°C~65°Cの範囲は水分量がやや多すぎる状態、また、基板温度が75°C~82°Cの範囲は水分量がやや少なすぎる状態であるものの、反応温度が室温に比べて高いことにより、これら範囲においては、反応速度が向上したものと考えられ、除去速度が特開平5-152270号公報の場合よりもはるかに向上しており、十分な除去速度が得られた。以上のとく、本発明は、オゾン分子15と水分子16の共存によるフォトレジスト17の酸化反応を明らかにすることによって、基板温度と湿潤オゾン含有ガス温度との差を利用して水の供給量制御というこれまでのオゾン処理方法と全く異なる概念での水供給方法を見出したものである。

【0037】上記概念を装置化する場合、極めて重要な点があるため、ここに明記しておく。図1において、加湿器7で基板2の温度よりも高い温度の湿潤オゾン含有ガスを生成しても、湿潤オゾン含有ガスを送気する送気管8、あるいは、基板2に噴射するためのヘッダ5が基板2の温度よりも低くなっていると、十分な効果を発揮することができない。すなわち、送気管8の温度が低い場合には、送気管8内で結露して十分な水分を基板2に供給することもできない。また、ヘッダ5の温度が低いとヘッダ5部分で結露現象が起り、十分な水分を基板2の処理面に供給することができないだけでなく、結露した水滴が基板2上に落下することもあり得る。基板2

40 上に水滴の形で部分的に必要以上の水分が付着すると、その水膜が抵抗となって、オゾンガスが十分に基板2の処理面に供給されず、その部分のフォトレジストが残渣として残ることがある。したがって、オゾン含有ガスを湿潤させた後は、基板2に噴射するまで、基板2と同程度あるいはそれ以上の温度で保持しておくことが肝要である。すなわち、湿潤オゾン含有ガス、送気管8、ヘッダ5の温度をほぼ一定に制御し、かつ、基板2の温度と同程度あるいはそれ以上の温度、望ましくは基板2より数°C~十数°C程度、具体的の一例として5°C~15°C高く保っておくことが有効である。

【0038】実施の形態2.図4は、本発明の実施の形態2による基板処理装置の要部の構成を模式的に示す説明図である。本実施の形態2では、処理室1内の石英ガラスヘッダ5の上方に赤外線ヒータ12を設置し、赤外線ヒータ12を用いて基板2を加熱する構成とした。他の構成については図1と同様としている。

【0039】実施例3.ここで、実施例により本実施の形態を具体的に説明する。まず、表面を清浄化した基板2（ガラス基板上にCr膜を400nm成膜済み）にポジ型フォトレジスト（東京応化工業（株）製：TFR-B）をスピンドルによって塗布し、ポストベークを120°Cで3分行うことで被処理物として厚さが約1550nmのフォトレジスト膜を形成した。次に、図4において、10cm×10cmの大きさの基板2のフォトレジスト膜を上向きにして処理室1内の基台3上に設置し、赤外線ヒータ12によって基板2を68°Cまで加熱させた。送気管8およびヘッダ5も80°Cに加熱し、それぞれの処理面温度が安定した後、オゾン含有ガスを80°Cに加熱した純水中に通過させて加湿し、湿润オゾン含有ガス（オゾン濃度：200g/Nm³）を生成する。そして、この湿润オゾン含有ガスを1.25l/minの供給量で供給した。なお、湿润オゾン含有ガス中の湿度は80°Cにおける飽和水蒸気量となるように調整した。また、1分間のオゾン処理後、300ml/minの流量で80°Cの純水を基板2に供給し、分解したフォトレジストを除去した。同様の条件で基板2の温度をえて、フォトレジスト膜の除去速度を検証した。この実施例3の処理結果は図2とほぼ同様であった。また、基板2の加熱を基板2の上部および下部どちらから行っても同様の結果が得られることを確認した。

【0040】実施の形態3.図5は、本発明の実施の形態3による基板処理装置の要部の構成を模式的に示す説明図である。本実施の形態では、基台3がモータ32により回転するように構成されている。また、この図において、27はスペーサ、31は回転軸、32はモータ、33はモータ32の回転を制御するコントローラ、40はオゾン分解装置であり、他の構成は図1と同様である。

【0041】この実施の形態における基板処理方法は、オゾン含有ガスを加湿器7内に通過させて湿度を混入させ、これにより得られた湿润オゾン含有ガスを基板2に所定時間供給する。また、湿润オゾン含有ガスの供給時間は、被処理物が全て分解される時間より短い時間とする。そして、所定時間の処理によって被処理物の一部が分解された後は、湿润オゾン含有ガスの供給を停止し、ポンプ10および純水タンク9を用いて基板2の表面を

洗浄して、分解物等を除去する。上記の湿润オゾン含有ガスによる処理工程と、洗浄工程とを複数回繰り返す。次いで窒素ボンベ11より窒素ガスを供給して基板2の乾燥を行う。

【0042】このように、湿润オゾン含有ガスによる処理工程を複数回に分け、処理工程と洗浄工程とを複数回繰り返すことにより、一度の処理工程を長時間行う場合に比べて処理速度を大きくすることができ、基板の処理面全面にわたって均質かつ高速に処理することが可能となる。なお、実施の形態1および2で説明したのと同様に、上記基板処理は、基板2を室温より高い温度に保持すると共に、基板2の処理面に供給する湿润オゾン含有ガスの温度を基板2と同等程度あるいはそれ以上となるよう制御して行うことにより、さらに処理速度を向上させることができるのは言うまでもない。また、本実施の形態は図1や図4に示したような基板2を回転させないタイプの基板処理装置にも適用でき、同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0043】次に、本実施の形態3による効果を検証するための実施例について説明する。

実施例4.まず、表面を清浄化した基板（ガラス基板上にCr膜を400nm成膜済み）にポジ型フォトレジスト（東京応化工業（株）製：TFR-B）をスピンドルによって塗布して、ポストベークを120°Cで3分行うことで約1550nmのフォトレジスト膜を形成した。次に、フォトレジスト膜を形成した基板2を図5のように基台3に固定して、回転数250rpmで回転した。濃度約170g/Nm³、流量3l/minに設定したオゾン含有ガスは、加湿器7によって、約2.7%の湿度を含有させた。本実施例での加湿器7は、ボトル内に水を入れたものであり、オゾン含有ガスを純水中に一度くぐらせることによって、湿度を同伴するようにしている。また、スペーサ27により、基板2とヘッダ5との間隔を2.3mmとした。そして、この湿润オゾン含有ガスをヘッダ5から基板2に15秒間供給してオゾン処理し、その後はポンプ10によって純水を4cc/sで10秒間供給して洗浄を行った。同様の条件で湿润オゾン含有ガスの供給時間を30秒、1分、3分、5分と変えて、各オゾン処理時間に対する水洗の前後のフォトレジスト膜の厚さを測定した。この実施例4の結果を表2に示す。なお、基板2や湿润オゾン含有ガスを加熱することなく、これらの処理は全て室温で行ったが、基板2や送気管8やヘッダ5を加熱した場合にはさらに良好な結果が得られる。

【0044】

【表2】

	オゾン 処理時間	水洗前膜厚 (nm)	水洗後膜厚 (nm)	平均除去速度 (nm/分)
実施例4-1	15秒	1550	1460	360
実施例4-2	30秒	1560	1340	420
実施例4-3	1分	1520	1140	410
実施例4-4	3分	1500	680	290
実施例4-5	5分	1480	260	258

【0045】表2に示されるように、いずれの処理時間においても水洗前では、フォトレジスト膜厚に大きな変化は見られなかったが、その表面は変色し、べとべとしていた。その度合いは処理時間が長い程顕著であり、湿润オゾンによって分解されていることが分かった。また、これらの水洗後では、処理時間に依存してフォトレジスト膜厚の減少が見られた。したがって、湿润オゾン処理でフォトレジストを分解し、その後の水洗で分解物を取り除くことにより、フォトレジストを除去できることが、本実施例によって証明された。また、表2の平均除去速度の項を見て分かるように、処理速度は処理時間が長くなるに従い遅くなる傾向が見られた。これはフォトレジスト上部から反応が進行しており、処理時間が長くなるほど、上部で反応したフォトレジストがオゾンガスの侵入を妨害し、湿润オゾンガスがフォトレジスト下部に作用し難くなっていることを反映している。

【0046】実施例5、実施例5は、実施例4で得られたフォトレジスト剥離速度をさらに向上させるために、繰返し実験を行ったものである。まず、実施例4と同条件で作製したフォトレジスト膜を形成した基板を、図5のように基台3に固定して、回転数250 rpmで回転させた。濃度約170 g/Nm<sup>3</sup>、流量3 l/分に設定したオゾン含有ガスは、加湿器7によって、約2.7%\*

	オゾン 処理時間	処理後膜厚 (nm)	平均除去速度 (nm/分)
実施例5	1分×3回	440	370
参考例	3分	660	280

【0048】表3からも分かるように、オゾン処理と洗浄の繰返し処理である本実施例による処理の方が、参考例に比し剥離速度が大きかった。また、表3の実施例5の剥離速度と表2の実施例4-2、4-3の剥離速度とが同等であることから、実施例5の場合はオゾン処理の総時間が3分の場合でも、実施例4で見られたような、剥離速度が頭打ちになる傾向は見られなかった。本実施例5によって、湿润オゾン含有ガスによる処理と水洗処理とを一定時間毎に繰り返し行うことで、さらに剥離速度を向上できることが証明された。

【0049】なお、本実施例では、繰返し時の湿润オゾン含有ガスの供給時間を1分、水洗処理を4cc/秒で10秒としたが、湿润オゾン含有ガスの供給時間をそれぞれ30秒、45秒、1.5分とし、その後水洗処理を4cc/秒で10秒というサイクルを3回繰り返した場合にも、それぞれの処理時間に対応する1回の長時間処理よりも剥離速度は大きかった。

\*の湿度を含有させた。基板2の処理面とヘッダ5下部との間隔は2.3mmとした。オゾン処理の繰り返し効果を検証するために、図6にタイムチャートで示す2種類の実験を行った。図6(a)は、本実施例のものであり、図6(b)は、参考例である。なお、この参考例は、後記するようにオゾン処理を繰り返さないものであり、前述の実施例4-4に近いものである。本実施例では、ヘッダ5から湿润オゾン含有ガスを1分間供給、その後ポンプ10によって純水を4cc/秒で10秒間供給することを1サイクルとして、これを3回繰り返した。また、参考例では、ヘッダ5から湿润オゾン含有ガスを3分間供給後、純水を4cc/秒で30秒間供給した。したがって、実施例5および参考例においては、湿润オゾンガスおよび水の総供給量は互いに同じということになる。次に、実施例5および参考例それぞれについてオゾン処理を行った後のフォトレジスト膜厚を表3に示す。なお、基板2や湿润オゾン含有ガスを加熱することなく、これらの処理は全て室温で行ったが、基板2や送気管8やヘッダ5を加熱した場合にはさらに良好な結果が得られる。

#### 【0047】

#### 【表3】

【0050】また、水洗処理で導入した純水が基板表面に残留することによって水膜が形成されると、引き続く湿润オゾン含有ガスによるフォトレジストの酸化反応を阻害する可能性があるが、本実施の形態の場合では図5における基板2の処理面とヘッダ5との間隔を2.3mmと非常に短く設定しているため、統いて導入される湿润オゾン含有ガスによって、水洗処理で導入された過剰な水分が効率的に吹き飛ばされ、水膜による酸化反応の阻害を防ぐことができたことも効果の1つとして挙げることができる。なお、基板2の処理面とヘッダ5との間隔は、2.3mmに限定されないが、基板2の回転速度やヘッダ5からの湿润オゾン含有ガスの噴出速度などの兼ね合いもあり、1mm~20mm程度に設定することが好ましい。また、実施例5ではオゾン処理と水洗処理の時間はそれぞれ各繰り返しと同じとしたが、各繰り返し毎に違えてもよく、この場合も同様の効果が得られる。

【0051】実施の形態4、図7は本発明の実施の形態

4による基板処理装置の要部の構成を模式的に示す説明図であり、この図において、20はバーリングボトル、21は超音波発振子、22は超音波発振子制御器、23はホットプレート、26は処理液であり、例えば純水である。図7(a)、(b)、(c)はそれぞれ加湿器の構成が異なり、他の構成はそれぞれ実施の形態1の場合と同じである。図7(a)は、オゾン含有ガスをバーリングボトル20内に所要量入れた純水26にバーリングさせることによって、湿潤オゾン含有ガスを生成する構成の加湿器を用いた場合を示し、図7(b)は、超音波発振子21をガラス製のバーリングボトル20の下部に設置し、超音波発振子制御器22の出力を調整することにより気相中に水分子を追い出し、オゾン含有ガスと接触させることにより湿潤オゾン含有ガスを生成する構成の加湿器を用いた場合を示し、図7(c)は、ホットプレート23を用いてバーリングボトル20内の純水を任意の温度に加熱し、気相中に水分子を追い出し、オゾン含有ガスと接触させることにより湿潤オゾン含有ガスを生成する構成の加湿器を用いた場合を示す。

	加湿方法	処理前膜厚 (nm)	水洗後膜厚 (nm)	平均除去速度 (nm/分)
実施例6-1	(a)バーリング	1550	1080	470
実施例6-2	(b)超音波	1550	1100	450
実施例6-3	(a)ホットプレート	1560	1090	470

【0053】表4に示されるように、何れの加湿器構成においても平均除去速度に差はみられなかった。これはオゾン含有ガスの加湿時には湿度が異なったとしても、送気管8を通る間に、送気管8の温度に相当する飽和水蒸気量以上の水分が結露現象により液体化して管部に付着したりするためと考えられる。したがって、何れの加湿方法においても、基板2に到達する水分量は、常に雰囲気温度すなわち送気管8やヘッダ5の温度における飽和水蒸気量であり、何れの加湿方法も湿潤オゾン含有ガスの生成に有効であることが証明された。また、基板2に供給される水分量は送気管8やヘッダ5の温度で大きく依存することが明らかになった。その意味でも送気管8やヘッダ5の温度を高く保つことが必要であることが分かる。

【0054】比較例1. 比較例1は、湿潤オゾンの効果をさらに明らかにするために、加湿器7を通して乾燥オゾンガスを用いて同様の実験を行ったものである。まず、表面を清浄化したガラス基板（表面にC<sub>r</sub>膜を40nm成膜済み）にポジ型フォトレジスト（東京応化工業（株）製：TFR-B）をスピンドルによって塗布して、ポストベークを120°Cで3分行うことで約1550nmのフォトレジスト膜を形成した。

【0055】次に、フォトレジスト膜を形成した基板2を図5のように基台3に固定して、回転数250rpmで回転した。基板2とヘッダ5との間隔は2.3mmとした。濃度約170g/Nm<sup>3</sup>、流量3l/minに設定したオゾン含有ガス（露点：-50°C）をヘッダ5から基板2に1分間供給し、その後ポンプ10によって純水を4cc/秒で10秒間供給して洗浄を行った。なお、基板2等を加熱することなく、上記処理は室温で行った。また、同様の条件でオゾン含有ガスの供給時間を3分、5分と変えて各オゾン処理時間に対する、洗浄の前後のフォトレジスト膜の厚さを測定した。この比較例の結果を表5に示す。

#### 【0056】

【表5】

	オゾン処理時間 (分)	処理前膜厚 (nm)	水洗後膜厚 (nm)	平均除去速度 (nm/分)
比較例1-1	1分	1550	1540	10
比較例1-2	3分	1550	1510	13
比較例1-3	5分	1550	1500	10

【0057】表5から分かるように、フォトレジスト膜厚の減少量は水洗後においても処理時間に依存せず、ほとんど減少しなかった。したがって、本比較例によって乾燥オゾンではフォトレジストの酸化分解が進行し難いことが証明された。

【0058】表4および表5において、湿潤オゾン含有ガスと乾燥オゾン含有ガスとでは、フォトレジスト剥離速度において明らかな違いがみられた。そこで表4の実施例6-1と表5の比較例1-1について、水洗後の水の分析を行った。総有機物量を比較するためにTOC

(Total Organic Carbon) 測定、  
イオン性化合物を比較する為にイオンクロマト分析を行  
った。表6にその結果を示す。

\*

\* [0059]  
【表6】

	TOC (ppm)	イオンクロマト分析		
		シウ酸 イオン (ppm)	酒石酸 イオン (ppm)	ギ酸 イオン (ppm)
実施例6-1 (湿潤オゾン処理)	62.3	27	20.8	9.2
比較例1-1 (乾燥オゾン処理)	4.2	1.7	1.3	0.4

【0060】この表6から分かるように、湿潤オゾン含有ガスによる処理（実施例6-1の処理）後の水のTOC分析値は高い値を示しており、フォトレジスト分解物が多く含まれる。イオンクロマト分析でも同様に総検出量は剥離（除去）量に依存して湿潤オゾン含有ガス処理後の水洗水の方が大きかった。検出されたイオンはいずれもカルボン酸類であった。これは有機物とオゾンとの反応における最終生成物として知られている。湿潤オゾン含有ガスとフォトレジストとの反応により生成した分子であって、かつ、イオンクロマト分析で検出されたそれらの有機カルボン酸の総濃度と、TOC濃度とがほぼ等しかったことから、湿潤オゾンとフォトレジスト分子とが反応して生成されたものの殆どがカルボン酸類で示される有機酸であることが分かった。一方、乾燥オゾン処理（参考例の処理）後の水洗水には有機物が殆ど含まれていなかった。この結果は、フォトレジストの酸化反応に水分子の存在が必要不可欠であることを示すものといえる。すなわち、これまでオゾンによるフォトレジスト剥離は、オゾン分子によるフォトレジストの酸化、酸化分解した断片化フォトレジスト分子の水による溶解・除去と考えられていた。しかし、本実施例で得られた結果により、オゾンによるフォトレジスト膜の除去処理は、オゾンと水分子によるフォトレジストのオゾン酸化と加水分解、および分解した断片化フォトレジスト分子の水への溶解・除去という反応機構で進行することが明らかとなった。

【0061】実施の形態5、これまで小型の基板の場合を中心に説明したが、LCD用基板などサイズの大きな板では基板を回転して処理する方法はあまり実用的でない。図8は本発明の実施の形態5による基板処理装置の構成を模式的に示す説明図であり、特にLCDなどの大型基板の処理に有効な処理装置の構成を示している。この基板処理装置は、基板2の予備加熱部51、オゾン処理部（オゾン処理槽）52、水洗部53、乾燥部54から構成される。基板2はローラー55によって一方向に装置の中を例えば連続的に搬送され、基板2上のフォトレジスト膜が除去される。なお、搬送は連続的でなく、各処理が終わる毎に段階的に行われてもよい。

【0062】予備加熱部51はあらかじめ基板2を加熱しておく部分であり、図9のように構成されている。図

9において、61は送風機、62はヒータ、63はフィルタ、64は送風ダクト、65は熱風噴射ヘッダ、66は温度検出器、67はコントローラである。ヒータ62で加熱した温風を送風機61により送風ダクト64を介して基板2に噴射し、加熱する。なお、基板2にごみ等が付着しないように送風回路にはフィルタ63が設置されている。また、加熱時に基板2が表裏面の熱膨張の差により反らないように、熱風は基板2の表面と裏面の両方に設けられた熱風噴射ヘッダ65から噴射される。基板2のサイズが730mm×920mmの場合、ヒータ容量3kW、ガス流量20m³/分、ガス温度100°Cで基板2に空気等のガスを噴射することで約30秒程度で基板2を所定の温度（例えば80°C）に昇温することができた。あまり速く基板2の温度を上げると、ガラス板の歪みや歪みに起因するワレが発生するので、昇温時間は20秒以上に設定することが望ましい。また、ガス温度の制御には、ヒータ62のガス出口温度を温度計66で計測し、ガス温度が一定になるようにコントローラ67でヒータ62の電圧を調整することで実施した。  
20 なお、温風を用いなくても例えば温水中に基板2を浸漬することによっても予備加熱は可能である。しかし、この場合、加熱後の基板2を完全に乾燥させる必要がある。基板2が完全に乾いていないと、次段での湿潤オゾン処理のとき水滴の部分が処理できなくなるからである。装置コスト、装置の大きさから考えると温風による加熱のほうが有利である。もちろんランプ加熱等でも同様に有效である。  
30 【0063】オゾン処理部52には長さが基板2の幅（すなわち基板の移動方向と直交する方向の長さ）に相当するスリット状の細長い開口をもつ直線状ノズル56が設けられており、このスリット状ノズル56から湿潤オゾン含有ガスを基板2に噴射し、基板2上のフォトレジストを除去する。また、オゾン処理部52にはガスガイド57が設けられており、ノズル56から噴射された湿潤オゾン含有ガスは矢印のように流れて基板2の処理に有効に用いられる。スリットの開口幅は0.1mm～1mmの範囲が有効であった。ただし、あまり開口幅を小さく設定すると、開口幅のバラツキによって噴射する湿潤オゾン含有ガス量が場所的に変化し、フォトレジストの除去性能にバラツキを生じることが明らかになっ  
40  
50

た。この装置では、スリットの開口幅のバラツキは全域に渡って $\pm 50\%$ 、望ましくは $\pm 10\%$ 以下の精度に保っておく必要がある。また、高温の湿潤オゾン含有ガスがノズル56部に到達したとき、ノズル56部の温度が低いと、そこで結露し、基板2への供給水分量が不足したり、結露した水分が基板2上に水滴として落下する恐れがあるので、ノズル56部を湿潤オゾンのガス温度と同程度以上に高く設定しておく必要がある。また、同様にローラー55等のオゾン処理部52全体を湿潤オゾンガス温度程度に昇温できるような加熱手段を配設しておくと、結露の問題も無く、基板2が冷えることもないため有効である。また、図示していないが、オゾン含有ガスを加湿する加湿器や加湿器とノズル56をつなぐ送気管にも加熱手段が設けられている。また、オゾン処理部52のオゾンに曝される部分には、石英ガラスやフッ素樹脂等の耐オゾン性の材料が用いられている。

【0064】洗浄部53には、図示していないが、基板2に対してその上下から洗浄液を噴射する洗浄液噴射ノズルが設けられており、オゾン処理部52でオゾン処理された基板2を洗浄できるように構成されている。また、乾燥部54には、図示していないが、基板2に対してその上下から窒素ガスを噴射する窒素ガス噴射ノズルが設けられており、洗浄部53で洗浄された基板2を乾燥できるように構成されている。

【0065】実施の形態6、本発明の実施の形態6は、先の実施の形態5に記載した基板処理装置を用いるものであって、この基板処理装置に用いられる湿潤オゾン含有ガス噴射ノズルを図10に記載のように構成したものである。図10(a)はこのノズルの断面図、図10(b)は同じくこのノズルの側面図である。本実施の形態では、湿潤オゾンガス噴射ノズル121はスリット幅を調整できるように構成されており、フォトレジスト除去性能の均質化に有効である。図10において、121は流量調整ノズル、122は流量調整用ネジ、123は湿潤オゾン含有ガス供給口、124は保温水供給口、125は直線状ノズル部である。125aはノズル部125に設けられた可動板であり、例えばアルマイド処理された薄いアルミニウム板が用いられ、一部が溶接等によりノズル部125に接合されている。湿潤オゾン含有ガスは供給口123から導入され、ノズル部125から噴射される。ノズル121には複数の流量調整用ネジ122が設けられており、このネジ122を調整することにより可動板125aを移動させてノズル部125の開口幅を変化し、全域に渡って均質なガス流量が得られるよう調整することができる。また、ノズル121内部に保温水供給口124から保温水を流すことにより、湿潤オゾン含有ガス中の蒸気が基板2に到達する前にノズル部125で結露してフォトレジスト除去性能が低下することを防止している。

【0066】実施の形態7、本発明の実施の形態7を発

案するに際しては、より安価なノズルを提供するため、スリット型ノズルに代えてホール型ノズルの試験を実施した。図11は、一般的なホール型ノズルの作用を説明する図である。この図において、130はホール型ノズル、131は湿潤オゾンを噴射するためのホール、132は湿潤オゾン含有ガス供給口である。このように、ノズルを複数個の穴(ホール)131で形成することにより、高精度にかつ、安価にノズルを製作することができる。一方、最適なホール131間のピッチpは、ノズル130と基板2間の距離dに依存し、概略  $p \approx d$  を満たすことで、良好なフォトレジスト除去特性が得られた。しかし、微細に見ると、図11に示すように、ホール131の直下ではフォトレジストが除去されやすく、ホール131間では除去されにくいことが確認された。これは同じく図11に示すように、ホール131直下では、ガス流のため余分な水分が除去されるが、ホール131間では、逆にホール131直下で除去された水分が溜るために、水分過剰の状態になり、フォトレジストの除去作用が低下することが判明した。

【0067】上記課題を解決し、さらに高性能のフォトレジスト除去を実現したのが、本発明の実施の形態7であり、この実施の形態7に係るノズルの構成を図12を用いて説明する。なお、この実施の形態7も基板処理装置全体の構成は実施の形態5に記載したものと同様のものである。図12に示すように、基板2の進行方向に対しホール型のノズル140、141を2列直列に配設し、1列目のノズル140のホールとホールとの中央部に2列目のノズル141のホールを配設し、ホールを千鳥状に配置している。このように構成することにより、基板2をノズル140、141に対して相対的に移動させた場合、前列のノズルではホール間に水分が蓄積されるが、次列のノズルでは前列のノズルにより蓄積された水分が除去され、基板2上の水分厚みが均質化され、フォトレジストの除去性能が改善される。この場合、両ノズル140と141の間隔が近すぎると効果は小さく、両ノズル140と141間の距離xは5mm以上、望ましくは20mm以上に設定すると効果的である。この場合も最適なホール間のピッチpはノズル140、141と基板2間の距離dに対し、概略  $p \approx d$  を満たすときであった。もちろんノズルを3列以上の直列に配設し、さらにホールの位置を各列のノズルが重ならないように配置すれば効果はより高くなることはいうまでもない。

【0068】以上説明したように、湿潤オゾン含有ガスの供給手段として、基板2の処理面の幅方向(すなわち、基板2のノズル140、141に対する相対移動方向と直行する方向)に複数個の孔が一列に並んだ列状孔(ホール140、141)を、列に直交する方向すなわち基板の相対移動方向の隣接する列間で孔が重ならないように複数列備えたガス分散板を用い、このガス分散板および基板2の少なくとも一方を列状孔(ホール14

0, 141)の列と直交する方向に移動させるように構成することにより、安価で高精度に製作することができるホール型のガス分散板を用いて、処理効率を低下させることなく基板処理をすることが可能となる。

【0069】実施の形態8. 図13は本発明の実施の形態8に係る傾斜型ノズルの作用を説明する図であり、本実施の形態では、上記各実施の形態5～8において、湿潤オゾン含有ガスを噴射するノズルの構成を、基板2の進行方向（すなわち、基板2のノズル140, 141に対する相対移動方向）に対してある程度の角度θを持たせて湿潤オゾン含有ガスを噴射するように、傾斜型としたものである。基板2に対して垂直方向にガスを噴射するより、図13に示すように、基板2の進行方向に対してある程度の角度θを持たせて噴射するほうがフォトレジスト除去性能が改善されることを確認した。傾斜角度θは10度から30度の範囲で良好な結果が得られた。これは、湿潤オゾン含有ガスの基板2への衝突時に、ガスの噴射速度に基板2の進行速度が加算され、フォトレジストの除去性能が改善されたためと考えられる。

【0070】実施の形態9. 図14は本発明の実施の形態9による基板処理装置の構成を模式的に示す説明図である。この図において、58は高圧紫外線ランプである。図14に示すように、基板の予備加熱部51などに高圧紫外線ランプを設置し、オゾン処理を施す前に波長350nm付近の紫外光を放射する高圧紫外線ランプを設置しておくとフォトレジストの除去速度が改善される。通常のフォトレジストでは末端にアジド基が存在し、このアジド基の処理のためにオゾンガスが消費される。しかし、紫外線を前もって照射しておくことで、このアジド基は分解処理され、オゾン消費量の低減、処理速度の高速化が実現できることを見出した。なお、アジド基を処理するためには紫外線であれば波長に関係なく、エネルギー的には十分であるが、あまり短い波長の紫外線ではフォトレジスト表面だけで吸収されて、フォトレジスト材料の内部まで浸透していくため、300nm以上の比較的長い波長の光を用いたほうがフォトレジスト全体を処理できて有効である。

【0071】実施の形態10. 図15は本発明の実施の形態10による基板処理装置の構成を模式的に示す説明図である。図15において、59は波長250nm付近の紫外光を放射する低圧水銀ランプであり、本実施の形態では、ガスガイド57を紫外光を透過する石英ガラスで形成し、ノズル56から噴射された湿潤オゾン含有ガスに対してガスガイド57の上方から波長250nm付近の紫外光を照射するように構成している。波長250nm付近の紫外光はオゾンを分解し、オゾンよりも酸化分解力の強い酸素ラジカルを生成する。この酸素ラジカルにより、フォトレジストの残り（残渣）を分解できるとともに、排ガス中のオゾン濃度を低める効果がある。

- 【0072】実施の形態11. 洗浄は、通常、室温の洗浄液例えば純水で実施するが、ここで温水を用いると、さらにフォトレジストの除去速度を改善することができる。実施の形態11は洗浄液として温水を用いたものである。図16は、この実施の形態11による基板処理方法を説明するための図であり、室温の純水と70°Cの純水で洗浄したときの溶解物の組成を示している。図16において、(a)は湿潤酸素ガスを噴射したのち室温の純水で洗浄した場合について、(b)は79°Cの湿潤オゾン含有ガスを噴射したのち室温の純水で洗浄した場合について、(c)は79°Cの湿潤オゾン含有ガスを噴射したのち85°Cの純水で洗浄した場合について、(d)は室温の湿潤オゾンを噴射したのち室温の純水で洗浄した場合について、それぞれ処理水中の有機酸の成分および濃度を本発明者らが実験により測定した結果を示している。この図より、(c)の場合のように温水で洗浄することにより、除去速度は速くなり、また、溶融物にはシウ酸などのより高次の有機酸の比率が増加していることが分かる。すなわち、温水で洗浄することにより、有機酸の水中への溶解度が高くなり、高次の有機酸でも溶解除去されるために、フォトレジストの除去速度が速くなるといえる。
- 【0073】実施の形態12. 上記各実施の形態では、洗浄液として純水を用いる場合について説明したが、低分子化されたフォトレジスト分子を溶解しやすい溶液を用いればさらにフォトレジストの除去速度は改善される。実施の形態12はこのような観点からなされたものである。この実施の形態11における洗浄液としては、オゾンと反応後のフォトレジスト膜を溶解しやすい溶液が好ましく、純水、超純水：硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、過酸化水素等の酸性水溶液；水酸化アンモニウム等のアルカリ性水溶液；アセトン等のケトン類およびイソプロパノール等のアルコール類を含む有機溶媒；並びにこれらの混合物からなる群より選択できる。特に、半導体製造プロセスにおいて、高濃度（例えば $10^{11}$ 個/cm<sup>2</sup>）にイオンをドープした場合やエッチング後に固まった残渣などの除去には、洗浄液として上記酸性水溶液、アルカリ性水溶液、ケトン類、アルコール類などの薬液を微量添加することは有用である。
- 【0074】実施の形態13. 実施の形態12で示したようなオゾンと反応後のフォトレジスト膜を溶解しやすい溶液はもちろん洗浄時に用いるだけでなく、オゾン含有ガスを湿潤させるための処理液として用いてもよい。実施の形態13はこのような観点からなされたものである。具体的には、例えば、図7においてバブリングボトル20に上記実施の形態12で示したような溶液を処理液として入れればよい。この場合、実施の形態12に比べて使用する溶液の量を少なくすることができ、より有効である。
- 【0075】実施の形態14. 次に、図17を用いて本

実施の形態14による基板処理方法を、液晶（LCD）のフォトレジスト除去プロセスに適用した場合の処理工程の例を用いて、従来の一般的なLCDのフォトレジスト除去工程と比較して説明する。従来の一般的なLCDのフォトレジスト除去工程は、図17（b）に示すように、2回の106液による洗浄工程71、バブルジェット（登録商標）による洗浄工程72、超音波印加による水洗浄工程73、超純水による最終洗浄（ファイナルリシス）工程74、回転乾燥（スピンドライ）工程75と6段の洗浄工程からなる。また、この従来一般のLCDのフォトレジスト除去工程では、次の製造工程に移るためには、薬液（106液）の完全除去と基板表面の改質（漏れ性改善）のための前処理洗浄工程が必要になる。この工程は、図17（c）に示すように、紫外線処理工程76、ブラシ洗浄工程77、バブルジェット洗浄工程72、超音波水洗浄工程73、回転乾燥工程75からなる。したがって、上記従来一般的な除去方法は、フォトレジスト除去と前処理洗浄のために11段もの工程を必要とし、それらに対応した処理槽も必要となるため、コストアップやフットプリント（装置敷地面積）の増大を招いていた。

【0076】これに対して、本発明の実施の形態14による基板処理方法は、図17（a）に示すように、予備加熱工程51、湿潤オゾン含有ガスによる処理工程52、アクアナイフによる洗浄工程53、エアナイフによる乾燥工程54を基本工程とするものである。アクアナイフ、エアナイフはそれぞれ水、空気を基板に噴射して基板を洗浄、乾燥させるものである。また、除去しにくいフォトレジストの場合は、さらに湿潤オゾン含有ガスによる処理工程52、アクアナイフによる洗浄工程53、エアナイフによる乾燥工程54を直列に追加すればよい。この場合、水洗乾燥後の基板温度の低下を防ぐため前段の水洗、乾燥工程53、54には温水および温風を用いたほうが効果的である。

【0077】本発明者らは、本実施の形態によれば、薬液（106液）を全く使用せずに、従来（6槽）と同等程度の処理槽数（7槽）でフォトレジスト除去プロセスが実現できることを確認した。純度が高く高価な薬液（106液）を用いることがなく、ランニングコストは大幅に低減でき、さらに環境負荷も小さい基板処理方法および基板処理装置が実現できた。なお、ここでは湿潤オゾン含有ガスによる処理工程52、アクアナイフによる洗浄工程53、エアナイフによる乾燥工程54を2回繰り返す場合について示したが、除去しやすい処理対象の場合には1回でもよいし、また、除去し難い対象の場合には3回以上繰り返し処理を行ってもよい。

【0078】さらに湿潤オゾンには紫外線照射と同様に表面改質効果があり、湿潤オゾン処理を実施すると、従来行っていた前処理洗浄が全く不要であることが判明した。すなわち、図17（a）に示した本実施の形態によ

る基板処理方法によれば、従来のフォトレジスト除去工程だけでなく、次のステップである前処理洗浄工程も同時に実現できることが分かった。これにより処理槽数も大幅に低減でき、フットプリント、インシャルコスト等の大規模低減が実現できた。

【0079】実施の形態15、以上の各実施の形態は、基板2の処理面に供給される湿潤オゾン含有ガスからの蒸気量（水分量）を処理時間内において意図的に変化させるものではなく、一定とすることを前提としているが、本発明者らはさらに研究を続けたところ、このように湿潤オゾン含有ガスから基板2の処理面に供給される蒸気量（水分量）を一定にして処理する方法においては、さらに改良する余地のあることを見出した。実施の形態15はこの知見に基づくものであり、まず、このような改良の余地のある点について述べる。

【0080】前述の実施例1において、その最適条件である基板2の温度68°C、温度80°Cで処理を続けたところ、処理工程の初期においては平均速度1、25μm/分で高速にフォトレジスト膜を除去できるものの、処理工程途中からは基板2上に直径1mm前後の粒状の残膜が残り、処理時間を増大しても、この粒状の残膜はなかなか除去できないことが明らかになった。そこで、この残膜成分を分析した結果、もとのフォトレジスト成分と同様であり、この粒状残膜についてはオゾンによる酸化処理が全く成されていないことが判明した。その後基板2の処理面の結露状態やフォトレジストの除去過程を詳細に調べた結果、この粒状残膜は図18に示すようなプロセスで発生することが明らかになった。なお、図18（a）は、処理開始後間もない初期段階の基板表面における処理液の集合状態を示し、図18（b）は、処理後半の基板表面における処理液の集合状態を示す。また、図18において、31、32はそれぞれ基板2の処理面に付けられたCrなどの下地およびフォトレジスト膜を示し、33は水分子を示す。湿潤ガスと基板2の温度差を用いて基板2の処理面に湿度を与える方法では、図18（a）に示すように、液体の表面張力などで基板2の処理面で処理液が球状に集まる部分（液球34）が生成される。この部分では処理液の厚みが1mm程度以上と厚くなり、この処理液層がオゾンのフォトレジストへの接触を阻害し、フォトレジストの除去速度が極端に低下する。一方液球34が発生しなかった部分では、オゾンによるフォトレジストの酸化分解と処理液による加水分解が良好に働き、極めて早い速度でフォトレジストが分解される。このようにして処理液の液球34のない部分のフォトレジストが除去され、液球34の下の部分のフォトレジストが粒状残膜35として残ったものと考えられる。また、さらに処理が進み、フォトレジスト成分が完全に除去され、下地31が表面に露出すると（図18（b）参照）、通常下地31は疎水性のため、この部分の処理液がはじかれ、親水性である粒状残膜35の

20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50

表面をさらに多量の処理液が覆うことになる。このような状態になると厚い処理液層を通してオゾンが供給されることになり、全く除去反応が進まなくなる。

【0081】実施の形態15は、このような研究を踏まえ、実施の形態1をさらに改良するためになされたもので、処理開始直後には、必要量の蒸気を含む湿潤オゾン含有ガスを基板2に供給して高速に大半のフォトレジストを除去し、処理が進行するにつれ、湿潤オゾン含有ガスから基板2の処理面へ供給される蒸気量を低減するようにしたものである。実施の形態15は、このような方法を取ることにより、粒状残膜へ過剰な蒸気の供給を防ぎ、高速に粒状残膜を除去することに成功した。なお、粒状残膜の残り方によっては、処理の最終段階では完全に乾燥状態のオゾン含有ガスを供給した方が効果がある場合も見られた。いずれにせよ、湿潤オゾン含有ガスによる処理が進むにつれ、この湿潤オゾン含有ガスから基板2の処理面に供給される蒸気量を低減することにより、粒状残膜の処理時間が早くなり、フォトレジストを完全に除去するために必要な時間を激減することができた。

【0082】図19は、実施の形態15による基板2の処理方法の温度設定条件を示したものである。図19に示すように、処理の初期には基板2の温度と湿潤オゾン含有ガス温度とに適度な差（たとえば5°C程度）を与えておき、基板2の処理面に供給される蒸気量、すなわち基板2を覆う処理液量を適度なものとして、高速にフォトレジストを酸化分解する。処理が進むにつれ基板2の処理面を覆う処理液量が増大するため、基板2の温度を上昇させて、基板2の処理面に供給される蒸気量、すなわち基板2を覆う処理液量を制限する。さらに、処理が最終段階にさしかかり粒状残膜が発生する状態になる前に、基板2の温度をさらに上昇させて基板2の処理面に供給される蒸気量、すなわち基板2の処理面を覆う処理液量をさらに低減する。最終的には、湿潤オゾン含有ガスの温度は、（除去対象材料や下地31の種類によって必ずしも必要とは限らないが）基板2の温度よりも高いた方がフォトレジストの除去効果が高くなる。また、基板2の温度は、図19に示すように処理時間の経過につれスムーズに変化させる必要はなく、図20に示すように段階的に変化させても同様の効果がある。

【0083】実施の形態16、実施の形態16は、上記実施の形態17、18の処理方法をLCDなどの大型基板2の処理に有効な処理装置に発展させたものであり、この装置を図21に示す。図21において、基板処理装置は、基板2の予備加熱部51、オゾン処理部52、水洗部53、乾燥部54などから構成される。基板2は、ローラ55によって一方方向に装置の中を例えば連続的に搬送され、基板2の処理面のフォトレジスト膜が除去される。なお、搬送は連続的ではなく、各処理が終わる毎に搬送させても良い。なお、予備加熱部51は予め処

理基板2を加熱しておく部分である。また、オゾン処理部（オゾン処理槽）52には長さが基板2の幅（すなわち、基板2の移動方向と直交する方向の長さ）に相当する細長い開口を持つ直線状ノズル56が設けられており、このスリット状ノズルから湿潤オゾン含有ガスを基板2に噴射し、基板2の処理面のフォトレジストを除去する。また、オゾン処理部52にはガスダクト57が設けられており、ノズルから噴射された湿潤オゾン含有ガスは矢印のように流れて基板2の処理に有効に用いられる。さらに、ガスダクト57の上部には基板2を加熱するためのヒータ58が設置されている。そして、それぞれのヒータ58の設定温度を調整して図21の下部に示すように基板2の温度を制御した。なお、図19および図20では、横軸は処理時間としていたが図21のようなライン型の装置では位置xの関数として変換することができる。すなわち、基板2の搬送速度をvとおくと、 $x = vt$ と表すことができる。図中に示すように基板2を一定温度で処理した場合に比較して半分以下の時間で全面のフォトレジストを完全に除去することができた。

【0084】実施の形態17、実施の形態15、16では、処理の進行とともに基板2の温度を上昇させていたが、この実施の形態17では、処理の進行とともに湿潤オゾン含有ガスの温度を低下させることによりこの湿潤オゾン含有ガスに含まれる蒸気量を低減させるようにして、基板2の処理面に供給される蒸気量、すなわち基板2の処理面を覆う処理液量を低減させたものである。図22にこの実施の形態による基板処理方法の温度設定条件を示す。横軸は処理時間、縦軸は基板2および湿潤オゾン含有ガスの各温度をそれぞれ示す。図22に示すように、処理の初期には基板2の温度と湿潤オゾン含有ガスの温度に適度な差（例えば10°C程度）を与えておき、適度な湿度のもと高速にフォトレジストを酸化分解する。そして、処理が進むにつれ基板2の処理面を覆う処理液量が増大するため、湿潤オゾン含有ガスの温度を低下して同伴蒸気量を制限する。さらに、処理が最終段階にさしかかり粒状残膜が発生する状態になる前に、湿潤オゾン含有ガスの温度をさらに低下して供給する蒸気量を低減する。基本原理は実施の形態15と同じである。

【0085】実施の形態18、実施の形態18は、原理的には前述の実施の形態16と同じであるが、図23に示すように複数のオゾン処理部52を使用する場合において、オゾン処理部52毎に段階的に温度を変化させるとともに、後段のオゾン処理部52ほど基板2の温度を高く設定することにより、粒状残膜の対策を可能としたものである。この場合、低分子化されたレジスト成分が処理液中に蓄積されていくため、オゾン処理部52の後段に水洗工程を導入することが好ましい。

【0086】実施の形態19、実施の形態19は、原理的には前述の実施の形態17と同じであるが、図24に

示すように複数のオゾン処理部52を使用する場合において、後段ほど湿潤オゾン含有ガスの温度を低く設定することにより、前記実施の形態18と同様の効果を奏するようにしたしたものである。この場合、最終段のオゾン処理部52では、湿潤ガスを供給せずに乾燥ガスを供給した方がレジスト除去性能が優れる場合もある。

【0087】実施の形態20。前述の各実施の形態1～19においては、オゾン処理部52で処理基板の処理面を上にセットし、処理面の上方から湿潤オゾン含有ガスを噴射していたが、この実施の形態20は、図25に示すように処理面を下向きにセットし、湿潤オゾン含有ガスを下方から基板2に噴射するようにしたものである。このようにすると図18に示した液球34が発生にくく、基板2や湿潤オゾン含有ガスの温度制御幅を大きくすることができるので、安価な装置を提供することができる。

【0088】実施の形態21。本発明の基本的発想は、オゾンガスを用いた有機物などの除去において、有機酸を溶かしこむだけの必要最小限の処理液を含み、オゾンガスのフォトレジストへの供給の抵抗にならない程度に処理液の膜厚を薄くすることが重要であることを見出したことにある。そして、この具体化方法として飽和蒸気量を多くした湿潤オゾン含有ガスを用いる方法について述べてきたが、この実施の形態21では新たな方法について開示する。

【0089】図26は、本発明の実施の形態21による基板処理装置の要部の構成を示す図である。本実施の形態による装置は、密閉された空間である処理室1内に基板2を固定する基台3、およびその基台3と対向して設置された処理剤供給板すなわちヘッダ5を装備している。ヘッダ5には、処理剤供給孔が複数個設けられており、それらの供給孔より基板2の処理面にオゾン含有ガスおよび処理液（フォトレジスト除去液）を供給する。ヘッダ5と基板2との間隔は0.1mm～1mmである。図26では、オゾン含有ガスと処理液をエジェクタ100で混合してからヘッダ5に導入するように構成しているが、別々に導入してもよく、さらにオゾン含有ガスと処理液とを別々の供給孔から基板2の処理面に供給してもよい。

【0090】次に、図26で示した本実施の形態による装置を用いたフォトレジスト膜の除去プロセスを説明する前に、基板を回転させるタイプの一般的な基板処理装置によるフォトレジスト膜の除去プロセスについて以下に説明する。まず、基板を基板ステージに固定し、基板を所定の回転数で回転させる。その後、オゾン含有ガスおよび処理液をヘッダから基板に向けて供給する。このとき、オゾンと基板上のフォトレジスト膜が反応し、フォトレジスト膜は酸化分解されるとともに、処理液中の水分と反応して加水分解され、低分子量化される。低分子量化されたフォトレジスト膜は、処理液中に溶解さ

れ、処理液とともに基板表面から除去される。したがって、処理液は、オゾンと反応後のフォトレジスト膜を溶解しやすい溶液が好ましく、純水、超純水；硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、過酸化水素等の酸性水溶液；水酸化アンモニウム等のアルカリ性水溶液；アセトン等のケトン類、イソブロバノール等のアルコール類を含む有機溶媒、並びにそれらの混合物からなる群より選択することができる。特に、前述のように、半導体製造プロセスにおいて、高濃度（例えば $10^{11}$ 個/cm<sup>2</sup>）にイオンをドープした場合やエッチング後に固まった残渣などの除去には、上記酸性水溶液、アルカリ性水溶液、ケトン類、アルコール類などの薬液の微量添加は有用である。

【0091】また、フォトレジスト膜を高速で除去するためには、オゾン含有ガスを連続的に供給し、かつ処理液を間欠的に供給することが望ましい。何故なら、処理液を連続的に供給すると、フォトレジスト膜表面が処理液の膜で覆われてしまい、オゾンがフォトレジスト膜表面に到達することが困難になり、フォトレジスト膜除去速度が低下してしまう。これに対し、処理液を間欠的に供給すると、フォトレジスト膜除去液は基板の回転とガス流によってフォトレジスト膜表面から取り除かれ、オゾンが効率的にフォトレジスト膜表面に到達し、反応することができる。一方、フォトレジスト膜除去液の供給量および供給頻度が少ないと、フォトレジスト膜表面が乾燥し、加水分解に必要な水分やオゾンと反応後の低分子量化されたフォトレジスト膜成分を溶解させるのに必要なフォトレジスト膜除去液が不足するため、フォトレジスト膜の除去速度が低下する。したがって、フォトレジスト膜を高速で除去するためには、フォトレジスト膜上に最適な量のフォトレジスト膜除去液を供給する必要がある。

【0092】また、フォトレジスト膜除去速度を向上させるためには、フォトレジスト膜の加水分解および溶解に必要な量のフォトレジスト膜除去液を供給するとともに、フォトレジスト膜表面に効率よくオゾンを供給する必要がある。しかしながら、この要件を満たすためには、オゾン含有ガス流量、回転数、処理液の供給頻度、処理液の供給量という多くのパラメーターの最適化を行わなければならない。また、フォトレジスト膜を均一に速く除去しようとすると、基板が回転しているので、基板上の径方向の位置が外側になればなるほど遠心力が大きくなり、その位置における処理液の滞留時間が短くなる。このため、処理液供給孔を径方向に配置し、かつ、その流量を調整する必要がある。

【0093】本実施の形態22は、このような問題に対し、基板2と処理剤を供給するヘッダ5との間隔を0.1mm～1mmと狭くすることにより、最適化のパラメータを低減するようにしたものである。すなわち、基板2とヘッダ5との間隔を0.1mm～1mmと非常に狭くすると、基板2とヘッダ5との間に形成されるオゾン

含有ガスおよび処理液の通路が狭くなるので、処理液はオゾン含有ガスによって基板2の外側に押し出される。そのため、フォトレジスト膜表面に処理液の液膜が形成されることはなく、オゾン含有ガスは効率的にフォトレジスト表面に接触することができる。このように、オゾン含有ガスによって処理液が基板2の外側に押し出されるので、基板2を回転させる必要がなく、また、オゾン含有ガスおよび処理液をともに連続的に供給することもできる。したがって、フォトレジスト膜除去速度を向上させるためのパラメーターは、基板2とヘッダ5との間隔、オゾン含有ガスの流量、および処理液の流量となり、少なくなる。この基板2とヘッダ5との間隔が1mmより大きい場合には、フォトレジスト膜表面に接触することなく系外に排気されるオゾン分子が多くなったが、基板2とヘッダ5との間隔を0.1mm～1mmと狭くすることにより、オゾン分子がフォトレジスト膜に接触する確立が高くなり、オゾン含有ガスを効率よく反応させることができた。なお、本実施の形態によるフォトレジスト膜の除去処理は、基板2や処理液の温度を室温より高くして行うことが好ましく、この場合には、処理速度がさらに向上する。

【0094】実施の形態22.これまでの実施の形態1～21ではフォトレジスト膜の除去についてのみ説明してきたが、本発明は、基本的にはオゾンを用いた基板処理、すなわち、オゾンを用いた酸化反応制御に関わるものであり、主に有機物の分解に有効なものである。本発明の実施の形態22は、このようなフォトレジスト膜の除去以外の分野へ応用したものである。この応用例としては、半導体基板や液晶基板の洗浄、プリント配線板のデスマニア処理、実装基板の洗浄、精密部品の脱脂洗浄などを掲げることができる。さらには、金属の酸化処理に関わる分野やプリント配線板の黒化処理など従来金属含有薬液を用いていた分野においても有効である。

【0095】このような応用分野の一例をさらに具体的に説明する。携帯電話用など広い分野で使われている多層構造のビルトアップ基板では、レーザで止まり穴(ピアホール)をあけ、その穴に無電解めっきを施すことで、上下層を電気的につなぐ導通穴を形成する、いわゆるレーザビア法が一般に使用されている。ところが穴あけ過程において、母材(ガラスエポキシなど)の有機物が穴内に残り、めっきの接着強度を落としたり、ひどいときには層間の導通を阻害することになり、大きな問題となっている。この有機物の残りかすをスミアと呼び、この残りかすを除去する工程をデスマニア工程と呼んでいる。従来は、一般に過マンガン酸ソーダなどの環境負荷の大きい薬液を用いてデスマニアを行っている。しかし、廃液処理が問題であること、過マンガン酸の粘度が高く、小さい穴の内部のデスマニアが困難なことから代替プロセスとしてオゾンが有望視されている。

実施例7.以下実施例により本実施の形態をさらに説明

10

20

30

40

50

する。実施例7は上述のデスマニア工程に、実施の形態1で説明したのと同じような処理を施したものである。すなわち、基板温度を60°Cとし、基板温度より20°C程度高い湿潤オゾン含有ガスを基板に噴射した。そして、この場合が最も速い速度でデスマニアを実現できることができた。また、この実施例7より、基板と湿潤オゾン含有ガスとの最適な温度差は、これまでのフォトレジスト除去のプロセスにおいては10°C程度であったが、上記デスマニアの場合は、この温度差よりも高い温度差が適していることが分かった。これはガラスエポキシ基板への水分の膨潤効果によるところが大きいと考えられる。なお、湿潤しない乾燥したオゾンガスを基板に噴射した場合は、ほとんどデスマニアはできなかった。また、径の小さい穴のデスマニアも可能で、ノズルで湿潤オゾン含有ガスを高速に吹き付けることで、径50μm、深さ100μmの穴の底のデスマニアも可能であった。このように湿潤オゾン含有ガスを用いることで、従来の薬液では成し得なかった領域、すなわち短径、高アスペクト比の穴のデスマニアが実現できたことは意義が大きい。

【0096】

【発明の効果】以上のように、本発明の第1の方法による基板処理方法は、処理液により湿潤した湿潤オゾン含有ガスを基板表面の被処理物に供給して被処理物を処理する湿潤オゾン含有ガスによる処理工程を備えた基板処理方法であって、前記湿潤オゾン含有ガスは前記基板温度における飽和蒸気量より多い処理液の蒸気を含むので、反応に最適な水分量を基板に与えることができるため、基板の処理速度を向上させることができる。

【0097】また、本発明の第2の方法による基板処理方法は、処理液により湿潤した湿潤オゾン含有ガスを基板表面の被処理物に供給して被処理物を処理する湿潤オゾン含有ガスによる処理工程を備えた基板処理方法であって、この湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、前記基板を室温より高い温度に保持すると共に、前記湿潤オゾン含有ガスの温度を前記基板と同等程度あるいはそれ以上となるように制御するので、反応温度を高くする共に反応に最適な水分量を基板に与えることができるため、基板の処理速度を向上させることができる。

【0098】また、本発明の第3の方法による基板処理方法は、第1または第2の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスの温度が基板温度より5°C～15°C度高くなるように制御されているので、基板の処理速度をより速めることができる。

【0099】また、本発明の第4の方法による基板処理方法は、第1または第2の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程の後に、前記基板を純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、およびケトンまたはアルコールを含む有機溶媒のうちの少なくとも1つを含む洗浄液で洗浄する洗浄工程を備えたので、基板の処理速度をより速めることができる。

【0100】また、本発明の第5の方法による基板処理方法は、第4の方法において、前記洗浄液は室温より温度が高いので、基板の処理速度をより速めることができる。

【0101】また、本発明の第6の方法による基板処理方法は、第4の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程と前記洗浄工程とを複数回繰り返すことで、基板の処理速度をより速めることができる。

【0102】また、本発明の第7の方法による基板処理方法は、第1または第2の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程の前に、波長が300nm以上の紫外光を前記基板表面の被処理物に照射する前処理工程を備えたので、例えばフォトレジストでは、末端にアジド基が存在するが、波長が300nm以上の紫外光を照射することでアジド基は分解処理され、オゾン消費量の低減、処理速度の高速化が実現できる。

【0103】また、本発明の第8の方法による基板処理方法は、第1または第2の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、波長が250nm付近の紫外光を前記湿潤オゾン含有ガスに照射するので、波長が250nm付近の紫外光はオゾンを分解し、オゾンよりも酸化分解力の強い酸素ラジカルを生成するので、この酸素ラジカルにより、基板処理速度を向上させると共に、排ガス中のオゾン濃度を低めることができるのである。

【0104】また、本発明の第9の方法による基板処理方法は、第1の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、処理時間の経過につれ前記湿潤オゾン含有ガスから前記基板の処理面に供給される蒸気量を低減するので、フォトレジストが粒状に残ることなく、基板の処理速度を向上させ得ることができる。

【0105】また、本発明の第10の方法による基板処理方法は、第1の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、処理時間の経過につれ前記基板の温度を上げることにより、前記湿潤オゾン含有ガスから前記基板の処理面に供給される蒸気量を低減するので、フォトレジストが粒状に残ることなく、基板の処理速度を向上させ得ることができる。

【0106】また、本発明の第11の方法による基板処理方法は、第1の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程において、処理時間の経過につれ前記湿潤オゾン含有ガスの温度を下げることにより、前記湿潤オゾン含有ガスから前記基板の処理面に供給される蒸気量を低減するので、フォトレジストが粒状に残ることなく、基板の処理速度を向上させ得ることができる。

【0107】また、本発明の第12の方法による基板処理方法は、第1の方法において、前記湿潤オゾン含有ガスによる処理工程は、複数の処理槽により行われるとともに、後段の処理槽になるほど前記湿潤オゾン含有ガスと前記基板との温度差を小さく設定したので、フォトレ

ジストが粒状に残ることがなく、基板の処理速度を向上させ得ることができる。

【0108】また、本発明の第1の構成による基板処理装置は、処理液により湿潤した湿潤オゾン含有ガスを基板表面の被処理物に供給して被処理物を処理する、請求項1ないし8の何れかに記載の方法に使用する基板処理装置であって、前記基板を室温より高い温度に保持する基板加熱手段と、オゾン含有ガスを処理液により湿潤させて湿潤オゾン含有ガスを得る湿潤手段と、前記基板表面被処理物に湿潤オゾン含有ガスを供給する供給手段と、前記湿潤手段と供給手段をつなぐ送気管と、前記湿潤手段、供給手段および送気管をそれぞれ前記基板の温度と同等程度あるいはそれ以上となるように加熱する加熱手段とを備えたので、反応温度を高くする共に反応に最適な水分量を基板に与えることができるため、基板の処理速度を向上させ得ることができる。

【0109】また、本発明の第2の構成による基板処理装置は、第1の構成において、供給手段として、基板表面の被処理物の幅方向に複数個の孔が一列に並んだ列状孔を列に直交する方向で隣接する列の孔と重ならないよう複数列備えたガス分散板を用い、該ガス分散板および基板の少なくとも一方を前記列と交わる方向に移動させるように構成したので、安価で高精度に製作することができるホール型のガス分散板を用いて、処理効率を低下させることなく基板処理をすることが可能となる。

【0110】また、本発明の第3の構成による基板処理装置は、第2の構成において、ガス分散板の隣接する列間の間隔が5mm以上であるので、基板の処理効率がより向上する。

【0111】また、本発明の第4の構成による基板処理装置は、基板表面の被処理物に、該被処理物と対向して配置された処理剤供給板から、オゾン含有ガスおよび処理液を供給する基板処理装置において、被処理物表面と処理剤供給板との距離が0.1mm～1.0mmの間であるので、基板上の水分量を制御するための回転機構等がなくても、反応に最適な水分量を基板に与えることができるため、極めて安価な装置で基板の処理速度を向上させ得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1による基板処理装置の構成を模式的に示す図である。

【図2】 本発明の実施の形態1に係り、湿潤オゾン含有ガス温度80°Cにおける基板温度と剥離速度の関係を示す説明図である。

【図3】 本発明の実施の形態1に係りフォトレジストの剥離メカニズムを説明する図であって、(a)は湿潤オゾン含有ガスの温度が基板の温度に比べて低い場合であり、(b)は、湿潤オゾン含有ガス温度が基板の温度に比べて低すぎる場合であり、(c)は湿潤オゾン含有ガスと基板との温度差が適切な場合である。

【図4】 本発明の実施の形態2による基板処理装置の要部の構成を模式的に示す図である。

【図5】 本発明の実施の形態3による基板処理装置の要部の構成を模式的に示す図である。

【図6】 本発明の実施の形態3による基板処理方法を説明する図であって、(a)は実施例5についてのタイムチャートであり、(b)は参考例についてのタイムチャートである。

【図7】 本発明の実施の形態4による基板処理装置の要部の構成を模式的に示す図であって、(a)はバーリングボトル応用の加湿器を用いた例を示し、(b)は超音波応用の加湿器を用いた例を示し、(c)はホットプレート応用の加湿器を用いた例を示す。

【図8】 本発明の実施の形態5による基板処理装置の構成を模式的に示す図である。

【図9】 本発明の実施の形態5に係る基板の予備加熱部の構成を説明する図である。

【図10】 本発明の実施の形態6に係る湿潤オゾン含有ガス噴射ノズルの構成を説明する図であり、(a)は断面図、(b)は側面図である。

【図11】 本発明の実施の形態7に係り、一般的なホール型ノズルの作用を説明する図である。

【図12】 本発明の実施の形態7に係るホール型ノズルの構成を説明する図である。

【図13】 本発明の実施の形態8に係る傾斜型ノズルの作用を説明する図である。

【図14】 本発明の実施の形態9による基板処理装置の構成を模式的に示す図である。

【図15】 本発明の実施の形態10による基板処理装置の構成を模式的に示す図である。

【図16】 本発明の実施の形態11による基板処理方法を説明するための図である。

【図17】 本発明の実施の形態14による基板処理方法を、従来的一般的なLCDのフォトレジスト除去工程と比較して説明する図であり、(a)は実施の形態14の基板処理方法の説明図であり、(b)は従来のフォトレジスト除去工程図であり、(c)はフォトレジスト除去工程から次の工程に移る前の前処理工程を示す。

【図18】 本発明の実施の形態15に係り粒状残膜の発生メカニズムを説明する図であり、(a)は処理工程初期の基板表面における処理液の状態を説明する図であり、(b)は処理工程後半の基板表面における処理液の状態を説明する図である。

【図19】 本発明の実施の形態15に係り基板温度と湿潤オゾン含有ガス温度との関係を説明する図である。

【図20】 本発明の実施の形態15に係る他の例の基板温度と湿潤オゾン含有ガス温度との関係を説明する図である。

【図21】 本発明の実施の形態16による基板処理装置の構成を模式的に示す図である。

【図22】 本発明の実施の形態17に係り基板温度と湿潤オゾン含有ガス温度との関係を説明する図である。

【図23】 本発明の実施の形態18による基板処理装置の構成を模式的に示す図である。

【図24】 本発明の実施の形態19による基板処理装置の構成を模式的に示す図である。

【図25】 本発明の実施の形態20による基板処理装置の構成を模式的に示す図である。

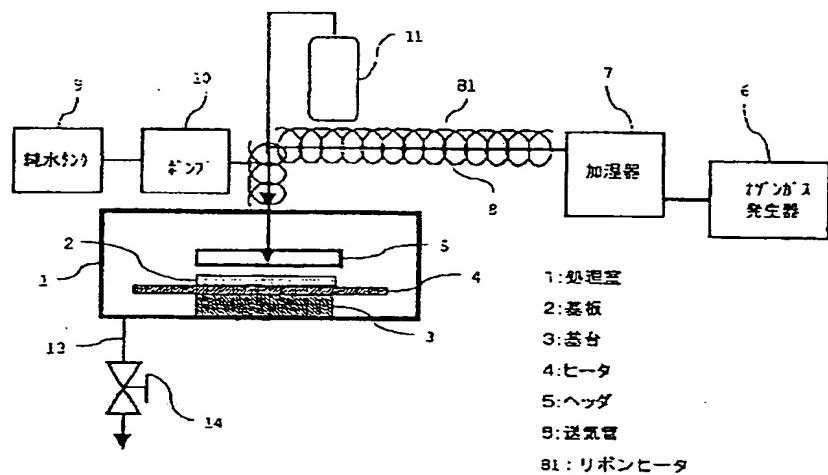
【図26】 本発明の実施の形態21による基板処理装置の要部の構成を示す図である。

【図27】 従来の湿潤オゾンによる基板処理装置の構成を示す図である

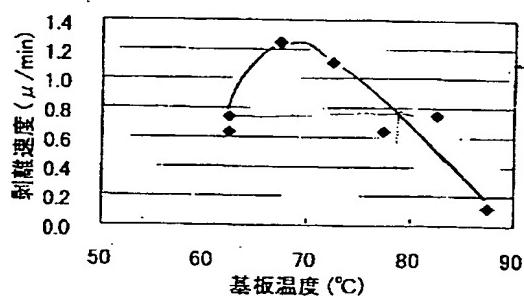
#### 20 【符号の説明】

- 1 処理室、2 基板、3 基台、4 平板ヒータ、5 ヘッダ、6 オゾンガス発生器、7 加湿器、8 送気管、9 純水タンク、10 ポンプ、11 窒素ガスポンベ、12 赤外線ヒータ、13 排気管、15 オゾン分子、16 水分子、17 フォトレジスト分子、19 酸化したフォトレジスト分子、20 バーリングボトル、21 超音波発振子、22 超音波発振子制御器、23 ホットプレート、24 孔、25 純水供給ノズル、26 処理液、27 スペーサ、31 下地、32 レジスト膜、33 水分子、34 液球、35 粒状残膜、40 オゾン分解装置、43 酸素貯槽、51 予備加熱部、52 オゾン処理部、53 水洗部、54 乾燥部、55 ローラー、56 直線状ノズル、57 ガスガイド、58 高圧紫外線ランプ、59 低圧水銀ランプ、61 送風機、62 ヒータ、63 フィルタ、64 送風ダクト、65 ヘッダ、66 温度検出器、67 コントローラ、81 リボンヒータ、100 エジェクタ、121 流量調整ノズル、122 流量調整用ネジ、123、132 濡潤オゾン含有ガス供給口、124 保温水供給口、125 直線状ノズル部、125a 可動板、130 ホール型ノズル、131 穴、140、141 ノズル。

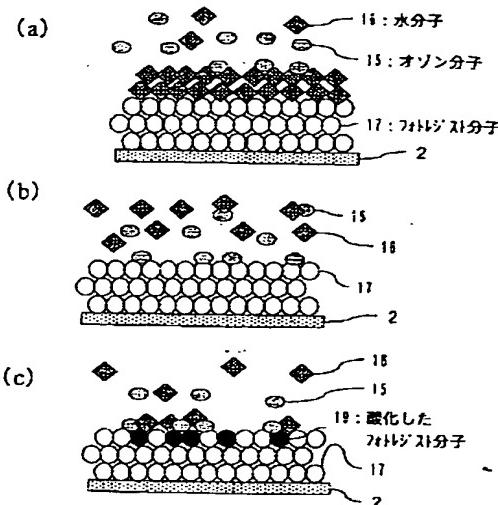
【図1】



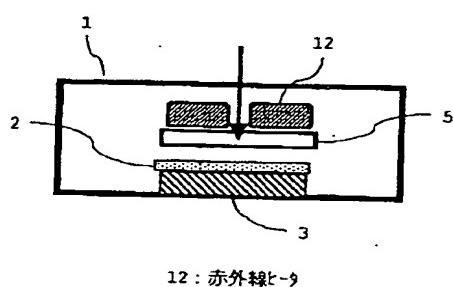
【図2】



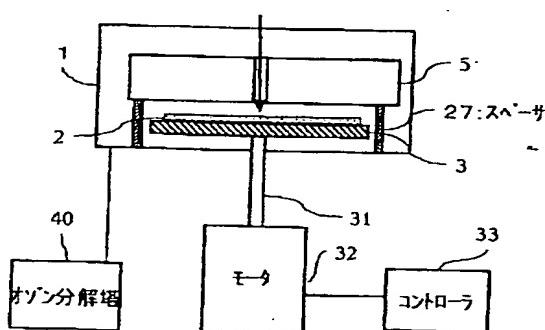
【図3】



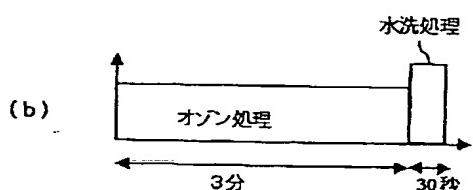
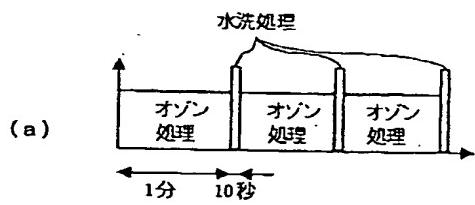
【図4】



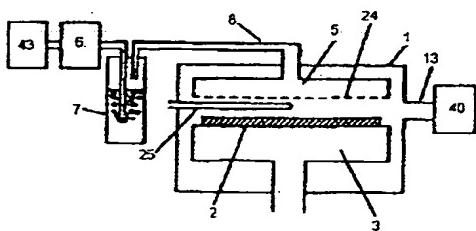
【図5】



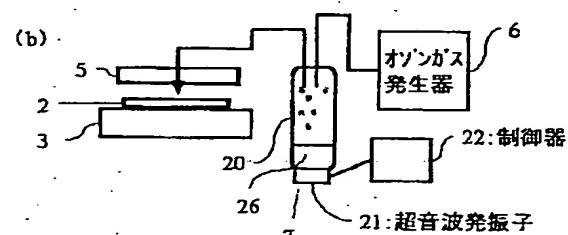
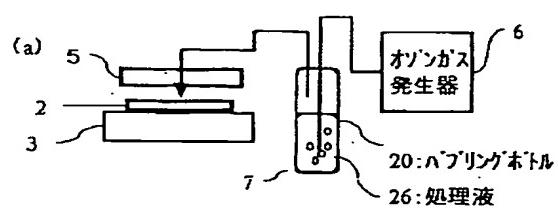
【図6】



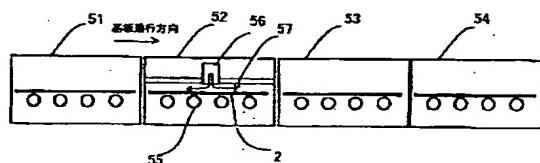
【図27】



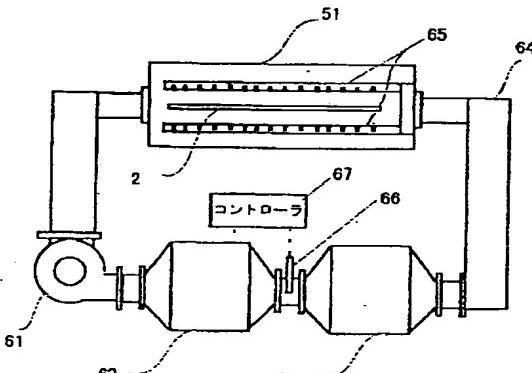
【図7】



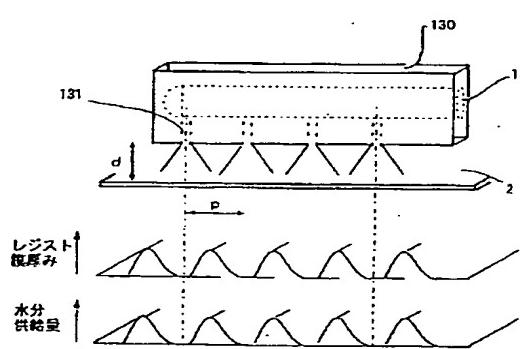
【図8】



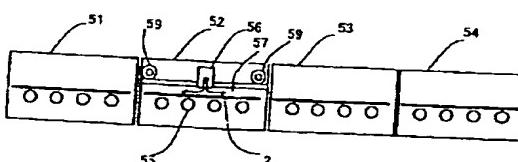
【図9】



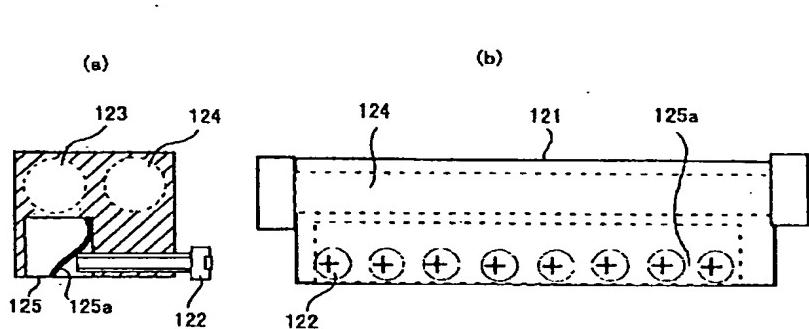
【図11】



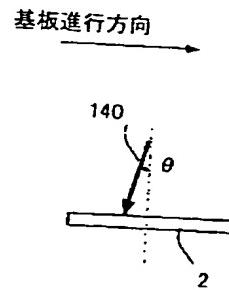
【図15】



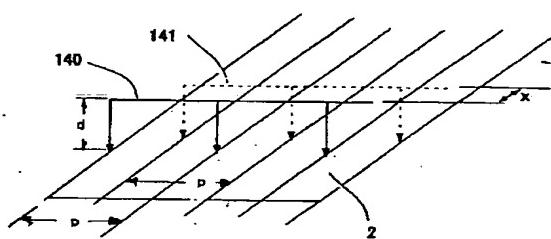
【図10】



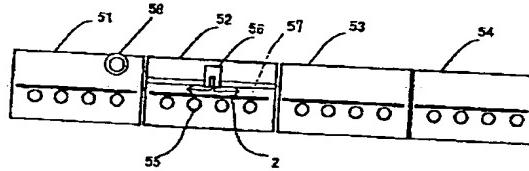
【図13】



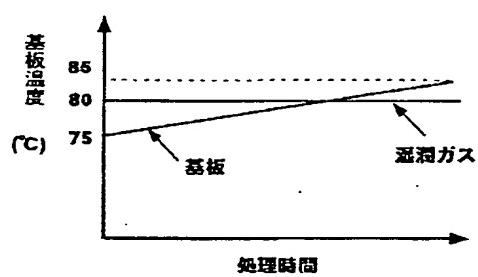
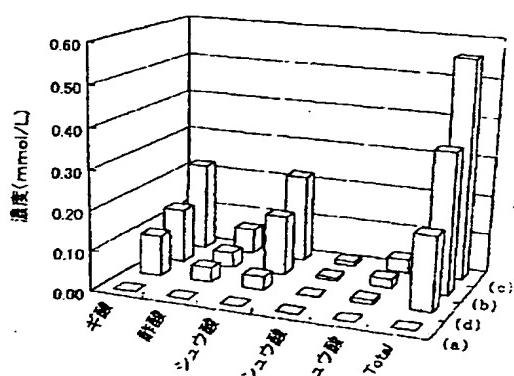
【図12】



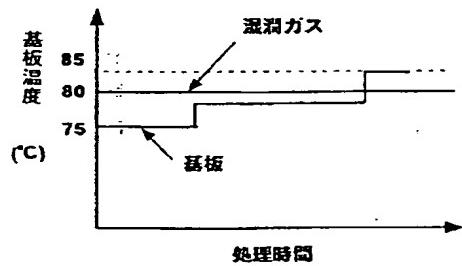
【図14】



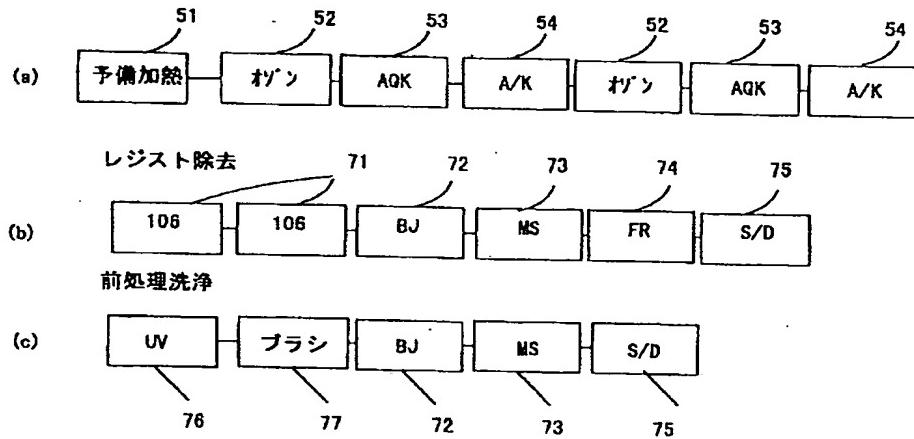
【図16】



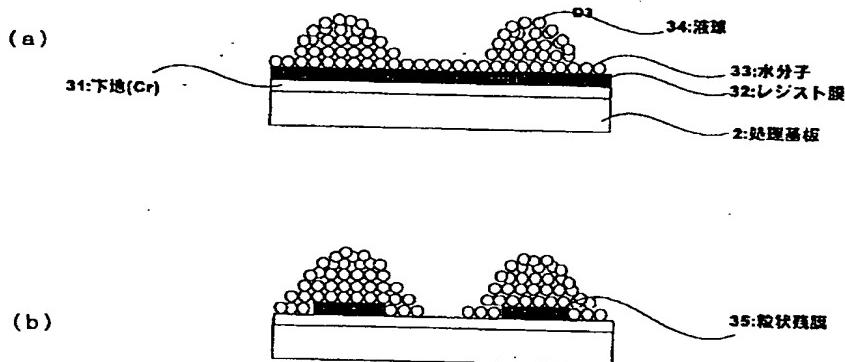
【図20】



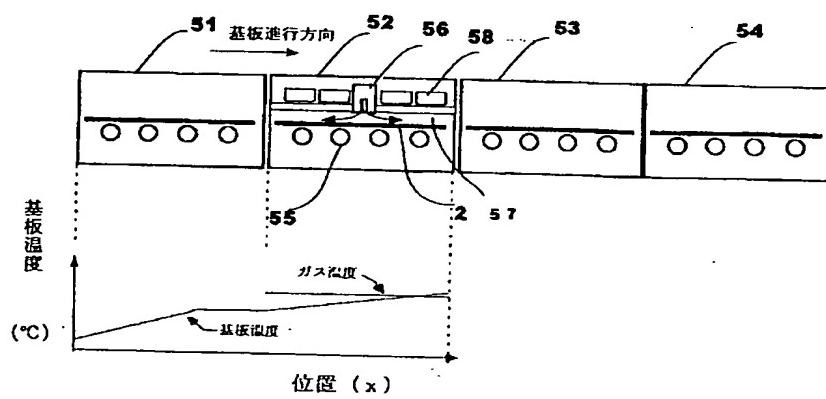
【図17】



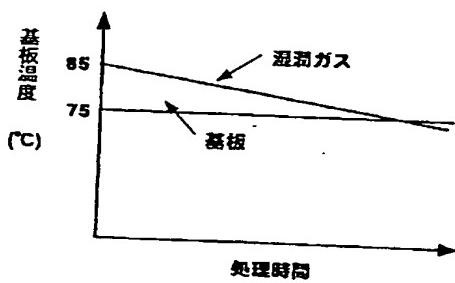
【図18】



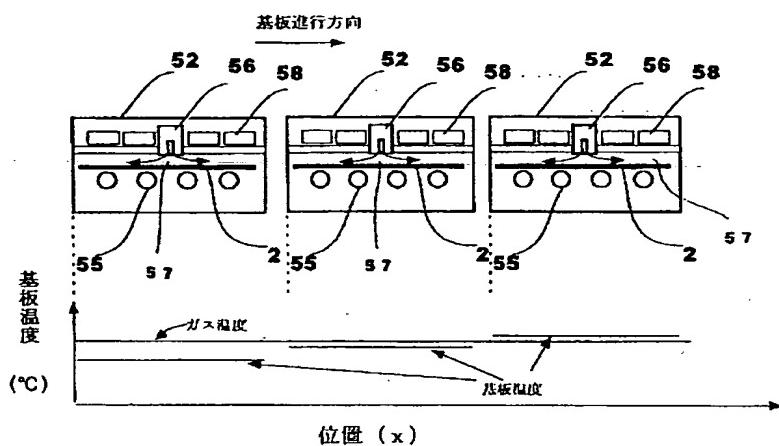
【図21】



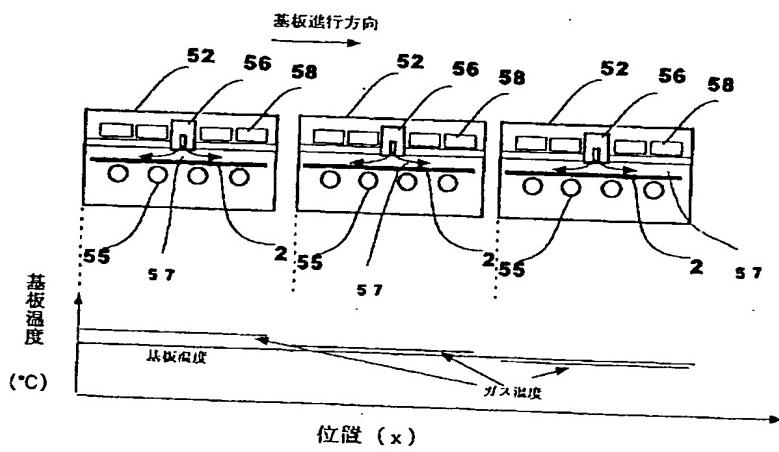
【図22】



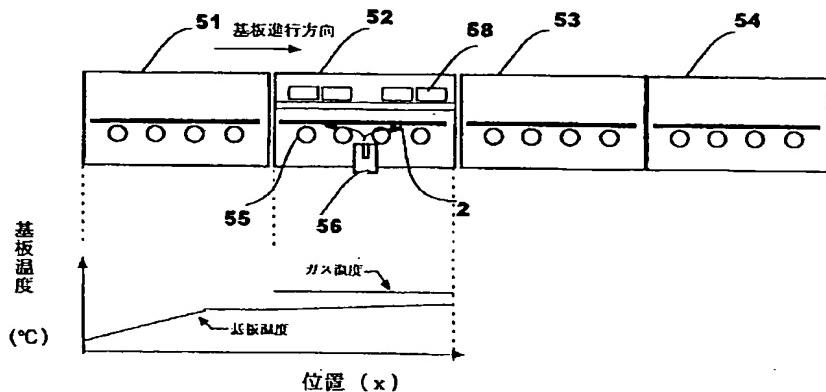
【図23】



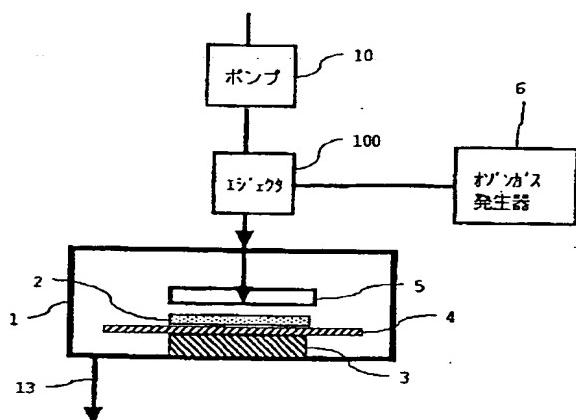
【図24】



【図25】



【図26】



## フロントページの続き

(72)発明者 野田 清治  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 大家 泉  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 宮本 誠  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 堀邊 英夫  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 片岡 辰雄  
静岡県島田市阿知ヶ谷25番地 島田理化工  
業株式会社島田製作所内

(72)発明者 大石 哲士  
静岡県島田市阿知ヶ谷25番地 島田理化工  
業株式会社島田製作所内

F ターム(参考) 2H096 AA25 LA01 LA02  
4K053 PA09 PA17 QA04 RA02 RA07  
SA19 SA20 TA06 TA18 XA01  
XA07 XA11 XA50 YA02 YA03  
YA04  
5F004 AA16 BB02 BB28 BC07 BD01  
CA04 DA00 DA27 DB26 FA08  
SF046 MA13

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**